

**Estabilidad estructural y dinámica de Fe, Fe₃S y aleaciones
Fe_xS_{1-x} a condiciones del núcleo terrestre**

Karen Paola Valencia Jiménez



**Universidad Del Norte
Departamento de Física
Barranquilla 2018**

**Estabilidad estructural y dinámica del Fe, Fe₃S y aleaciones
Fe_xS_{1-x} a condiciones del núcleo terrestre**

Presentado por:

Karen Paola Valencia Jiménez

Tesis de Maestría

Director:

Dr. Carlos Pinilla Castellanos

Departamento de Física y Geociencias

Universidad del Norte - Colombia

Universidad Del Norte

Departamento de Física

Barranquilla 2018

NOTA DE ACEPTACIÓN

El trabajo titulado: “Estabilidad estructural y dinámica del Fe, Fe₃S y aleaciones Fe_xS_{1-x} a condiciones del núcleo terrestre”, presentado por la estudiante Karen Paola Valencia Jiménez cumple con los requisitos exigidos por la Universidad del Norte Para otorgar el título de Magister en Física Aplicada.

Director

Jurado

Jurado

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al grupo de investigación de Física de Materiales y a todos los profesores del departamento de Física y Geociencias de la Universidad del Norte, que contribuyeron enormemente en mi formación, en especial a mi director Carlos Pinilla, por darme la oportunidad de hacer parte este proyecto, también por sus enseñanzas y especial dedicación, fruto del cual ha surgido este trabajo, pero sobre todo por su paciencia.

Esta investigación ha sido financiada por COLCIENCIAS a través del proyecto de investigación No. FP-44842-023-2016, código 1215-710-51568. Se realizaron cálculos computacionales en Granado HPC, en las instalaciones de la Universidad del Norte-Colombia, asimismo se realizaron cálculos en Bluecrystal y Archer HPC ubicadas en las instalaciones de 2 universidades en Reino Unido.

Agradezco a mi familia y a mi novio por estar siempre apoyándome en mis proyectos y finalmente agradezco a mis compañeros de estudio por haber compartido muy buenos momentos durante todo este proceso.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
 CAPÍTULO 1	 3
INTRODUCCIÓN	3
1.1. Marco conceptual y estado del arte.....	3
 CAPÍTULO 2	 11
MARCO TEÓRICO	11
2.1. Problema de muchos cuerpos (DFT).....	11
2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.....	13
2.1.2. Aproximación Hartree.....	14
2.1.3. Aproximación de Hartree-Fock.....	15
2.2. Teoría del Funcional Densidad	16
2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn.	17
2.2.2. Ecuación de Kohn-Sham.....	18
2.2.3. Funcionales para el intercambio y correlación	22
2.2.4. Ondas Planas	25
2.2.5. Pseudopotenciales	27
2.3. Vibraciones de la red (Fonones)	28
2.3.1. Aproximación cuasiarmónica.....	31
 CAPÍTULO 3	 34
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TERMODINÁMICAS DE LAS	
FASES SÓLIDAS DE Fe Y Fe₃S A CONDICIONES DEL INTERIOR	
TERRSTRE.....	34
3.1. Detalles computacionales.....	34

3.2. Resultados y análisis	37
3.2.1. Propiedades estructurales del Hierro.....	37
3.2.2. Estabilidad dinámica del Fe	42
3.2.3. Propiedades estructurales y ecuación de estado del Fe ₃ S	44
3.2.4. Estabilidad dinámica y propiedades térmicas del Fe ₃ S.....	51
 CAPÍTULO 4	 56
ESTABILIDAD DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE Fe_xS_{1-x} Y SUS	
IMPLICACIONES EN LA COMPOSICIÓN DEL NÚCLEO TERRESTRE..	56
4.1. Detalles computacionales.....	56
4.2. Soluciones sólidas	58
4.3. Entalpía de formación	64
4.4. Estabilidad dinámica	66
4.5. Implicaciones para la estructura del núcleo interno.	70
 CAPÍTULO 5	 71
PARTICIONAMIENTO DE S EN ALEACIONES DE Fe_xS_{1-x} A	
CONDICIONES DEL NÚCLEO TERRESTRE.....	71
5.1. Coeficiente de partición.....	71
5.2. Detalles computacionales.....	77
5.3. Resultados	77
 CAPÍTULO 6	 79
CONCLUSIONES	79
REFERENCIAS	83

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio teórico aplicado a la estabilidad de fases sólidas y aleaciones de FeS a condiciones de presión y temperatura del núcleo interno terrestre. Se discuten las propiedades estructurales de varias fases cristalinas de Fe y Fe₃S, su estabilidad estructural, dinámica, magnética y el comportamiento de dichas estructuras bajo presión. Nuestros resultados muestran que la fase hexagonal de Fe así como aquella de tipo tetragonal de Fe₃S son las más estables a condiciones de alta presión. Adicionalmente, en este trabajo se presenta un cálculo de la ecuación de estado V(P) para la fase más estable del Fe₃S para proveer información a temperaturas y presiones donde las técnicas experimentales actuales no han podido acceder. Adicionalmente, se estudia el efecto de la inclusión sistemática de S en fases sólidas de Fe para la composición del núcleo interno terrestre y así comparar con estimados experimentales derivados de estudios sismológicos [1, 2].

Nuestros resultados muestran que el S incorporado en bajas concentraciones estabiliza la fase BCC del Fe a 350 GPa y 0 K, que las estructuras dinámicamente estables corresponden al Fe puro HCP, Fe₃S y FeS, así como aleaciones de Fe_xS_{1-x} con una concentración menor a 9.1 wt %. Con base en estos resultados de estabilidad se discuten las implicaciones para la máxima cantidad de S presente en el núcleo interno y su composición. Finalmente se hace un estudio de la incorporación de Fe entre dos fases sólidas y se da un estimado del componente sólido del particionamiento de S, relevante para el entendimiento de la composición y distribución de S entre el núcleo interno sólido y el externo líquido. Esta cantidad es fundamental para comprender el proceso de distribución de S, los diagramas de fase de aleaciones y así el entendimiento de la evolución de la tierra y su proceso de diferenciación.

ABSTRACT

In this work we present a theoretical study applied to the stability of solid and alloy phases of FeS at pressure and temperature conditions of the Earth's inner core. The structural, dynamical and magnetic properties of several crystalline phases of Fe, Fe₃S, and Fe_xS_{1-x} alloys, under core pressure conditions are discussed. Our results show that the hexagonal closed p-packed phase of Fe, as well as the tetragonal structure of Fe₃S are the most stable phases under high pressure conditions. Additionally, this work presents an estimate of the state equation V(P) for the most stable phase of Fe₃S useful to provide further information at temperatures and pressures conditions where current experimental techniques have not been able to access. Additionally, the effects due to systematic inclusion of S atoms into solid phases of Fe up to compositions pertaining to those of the inner core is studied and thus compared with experimental estimates derived from seismological studies [1, 2]. Our results show that S incorporated in low concentrations stabilizes the BCC phase of Fe at 350 GPa and 0 K. Additional analysis shows that over the whole Fe-S line of concentration, only the phases of pure Fe HCP, Fe₃S, FeS as well as Fe_xS_{1-x} alloys with a lower concentration than 9.1 wt% are dynamically stable. Based on these stability results, the implications for the maximum amount of S present in the inner core and its composition are discussed. Finally, a study is made to determine the incorporation of Fe between two solid phases and thus to provide an estimate of the solid component of the partitioning of S, relevant for the understanding of the composition and distribution of S between the solid inner and liquid outer core. This quantity is fundamental to understand the distribution process of S, the phase diagrams of FeS alloys at extreme conditions and thus the understanding of the evolution of the Earth and its differentiation process.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Comprender los procesos de diferenciación y transporte de materiales en el interior de la tierra es esencial para responder muchas preguntas sobre la composición y la estructura del núcleo de la tierra. Evidencias geofísicas apuntan a un núcleo que contiene elementos ligeros que disminuyen su densidad por debajo de la del hierro puro, uno de esos elementos podría ser azufre (S). Este capítulo, explica la importancia de utilizar métodos computacionales de primeros principios para explorar la estabilidad de fases sólidas en los sistemas Fe-S a condiciones de frontera del núcleo interno-externo de la tierra y se discute, tanto estudios teóricos como experimentales previos, relacionados con las fases estables de dichos sistemas para una mejor comprensión de los alcances de este trabajo.

1.1. Marco conceptual y estado del arte

La estructura interna de la tierra consiste en diversas capas de densidad creciente, cada una de estas se encuentra sujeta a un rango de presiones y temperaturas elevadas entre los 273 K y los 6273 K (ver Figura 1.1), la primera capa se denomina corteza está compuesta por rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, su espesor está comprendido entre los 5 y 70 km. Debajo de la corteza está el manto, que se extiende hasta una profundidad de 2.900 km, y corresponde al 82 % del volumen terrestre, lo que la convierte en la capa más grande del planeta. El manto está compuesto por rocas silíceas, más ricas en hierro y magnesio que la corteza. Bajo el manto a unos 6400 km de la superficie de la tierra se encuentra el núcleo de la tierra que constituye el 32% de su masa y el 16% de su volumen; compuesto principalmente por hierro y dividido en dos capas llamadas núcleo interno y núcleo externo. El núcleo interno es de metal

sólido y forma el 5% de la masa total del núcleo. El núcleo externo es de metal líquido y constituye la mayor parte del núcleo [3].

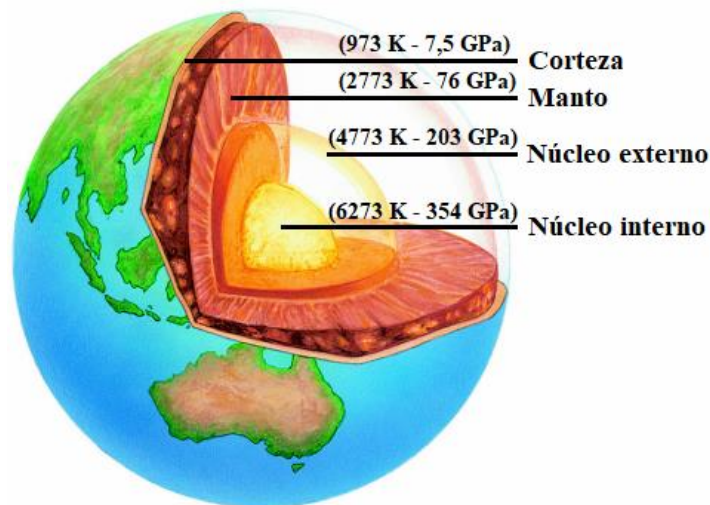


Figura 1.1. Estructura interna de la tierra. (Imagen tomada de: <https://whatwillearthlooklike.weebly.com/how-will-it-change.html>)

El núcleo ubicado en el centro de la tierra es un lugar inaccesible ya que como se mencionó anteriormente se encuentra a miles de kilómetros bajo nuestros pies con presiones extremas alrededor de los 350 GPa y temperaturas que superan los 6000K, comparables a la temperatura de la superficie del sol; sin embargo, existen métodos directos e indirectos que han permitido explorar el interior de la tierra. Uno de los métodos directos es a través de la exploración geológica de materiales tales como los xenolitos que son fragmentos de rocas extraídos del magma que emergen de los volcanes y arrojan información acerca de la composición química del interior de la tierra [3]. Otro método es mediante la exploración de cuevas; la cueva más profunda explorada se llama Krubera y está ubicada en el macizo de Arabika en Georgia pero solo supera los 2 km de profundidad [4]. También ha sido posible explorar el interior de la tierra a través de excavaciones; el agujero más profundo que se ha perforado en la tierra está en la península de Kola en el norte de Rusia y tiene una profundidad de 15 km, pero incluso este agujero sigue estando a una distancia mucho menor de los

6000 km necesarios para llegar al centro de la tierra [5]. Los métodos antes mencionados han permitido llegar a ciertas conclusiones sobre la estructura del interior de la tierra, sin embargo, los métodos realizados de manera indirecta permiten llegar mucho más lejos de lo que se llega a través de exploraciones directas y son muy importantes dado que permiten analizar las propiedades del planeta desde el exterior. Uno de estos métodos son los estudios sísmicos tales como los realizados por Dziewonski y Anderson en el que presentan el modelo preliminar de referencia de la tierra (PREM por sus siglas en inglés) con información obtenida a partir de las ondas emitidas por un terremoto [6]. Los terremotos son causados por la liberación repentina de la energía elástica acumulada en los bordes de una falla (discontinuidad entre los materiales geológicos que forman las capas externas de la tierra). La energía liberada en el foco del terremoto se propaga en todas las direcciones mediante ondas materiales de dos tipos, las P o primarias y las S o secundarias.

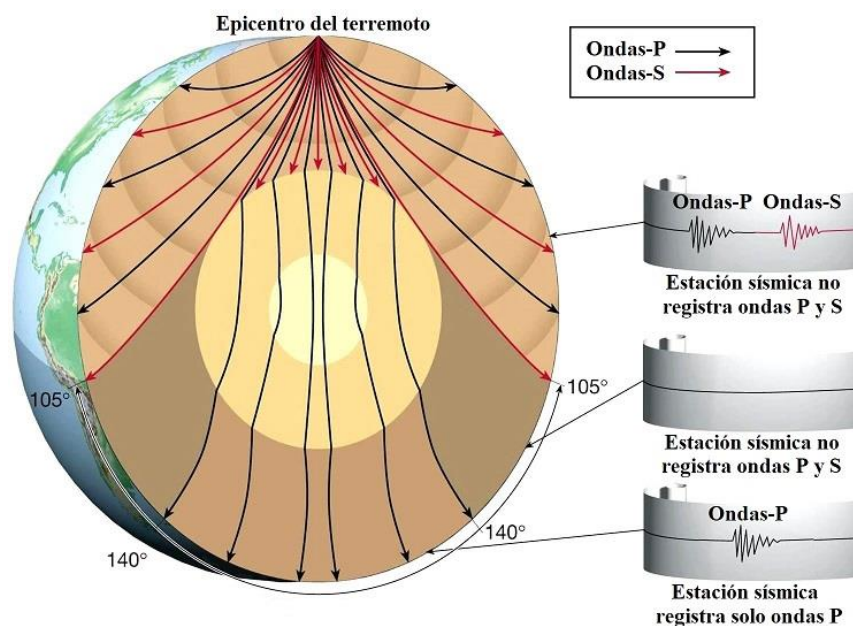


Figura 1.2. Diagrama de epicentro de terremoto y velocidad de ondas sísmicas a diferentes profundidades [3].

Las ondas-P son ondas longitudinales y se transmiten a través de cualquier tipo de medio, mientras que las ondas-S son transversales, tienen una velocidad de propagación menor que las P y no se transmiten a través de fluidos. La onda P tiene capacidad para atravesar todas las capas de la tierra, es decir, pueden originarse en un punto de ella y salir en el otro lado de la tierra en el extremo opuesto a ese punto tal como se observa en la Figura (1.2). Como las ondas S no se transmiten a través de fluidos, podemos saber, según los tipos de ondas que se reciban en un punto, si éstas han atravesado o no materiales líquidos. De este modo se ha llegado a la conclusión de que el núcleo externo de la tierra es líquido [3].

Un enfoque diferente para tratar de conocer las características del interior de la tierra es utilizar como término de comparación los meteoritos que caen a la superficie de nuestro planeta. Algunos de ellos tales como los condritos, los sideritos y los siderolitos han sufrido procesos de modificación que se supone que son similares a los de nuestro propio planeta. La comparación terrestre con elementos presentes en meteoritos ha llevado a la conclusión que el hierro (Fe) es uno de los principales componentes del núcleo terrestre [7]. Sin embargo, la adición, de elementos livianos es necesaria para explicar la diferencia en densidad presente entre un núcleo conteniendo hierro puro y aquella derivada de modelos sismológicos. Esta diferencia es de aproximadamente 10% [8, 9]. La lista de los posibles candidatos presentes en el núcleo externo incluye S, Si, O, C y H [2, 10-13]. De estos últimos S, Si y O tienen una gran oportunidad de estar presentes en el núcleo terrestre dada su abundancia y solubilidad en Fe [Fe, 15]. La alta volatilidad de C y H hacen que la probabilidad de estos elementos incorporados en los inicios de la formación del planeta tierra sea bastante baja con concentraciones que no superan el 1wt % [2, 9]. Por lo tanto, teniendo en cuenta que el azufre es el elemento que se encuentra en mayor cantidad en núcleos planetesimales y que el núcleo está en equilibrio termodinámico con los silicatos que forman el manto terrestre, es apropiado considerar a Si, O y S como los elementos con mayor probabilidad para estar presentes en el núcleo. Particularmente, el azufre es considerado uno de los componentes más probables en estar presente en

el núcleo externo, no solo debido a su abundancia en meteoritos de hierro de composición similar a aquella del núcleo terrestre si no también al empobrecimiento del manto terrestre con respecto a este elemento y por eso el interés de estudiar la incorporación de dicho elemento en aleaciones de hierro [15, 16]. Una aleación es una mezcla de dos o más metales o un metal y un no metal; la clase de aleación más sencilla es la solución sólida que consta de dos o más elementos que están distribuidos atómicamente formando una única estructura como se verá en el capítulo 4.

Recientemente se han podido efectuar experimentos, incluyendo métodos como yunque de diamante calentado con láser (DAC por sus siglas en ingles), este también es un método indirecto de exploración de la tierra basado en la recreación de las condiciones de presión y temperatura de las profundidades del planeta y consiste en un dispositivo que puede ejercer una presión superior a los 300 GPa sobre muestras de tamaño sub-milimétrico entre las puntas de dos diamantes; estas muestras pueden ser calentadas a través del diamante por un potente laser que le permite alcanzar temperaturas que superan los 7000 K. Los experimentos de fusión llevados a cabo con celda de yunque de diamante permiten obtener información de la estructura cristalina del hierro (Fe) bajo presión y temperatura ultra alta (> 330 GPa y ≥ 5000 K), como se muestra en la Figura (1.3) [17]. Dichos experimentos muestran que el Fe presenta tres fases que son la cubica centrada en las caras (FCC), cubica centrada en el cuerpo (BCC) y la hexagonal compacta (HCP).

En condiciones ambientales normales, la fase BCC se estabiliza por la presencia de momentos ferromagnéticos (FM) [18]. La fase FCC termina en un punto triple alrededor de 55GPa (ver Figura 1.3). Por encima desde aproximadamente 55 GPa y 2790 K, la fase estable parece ser la HCP, la estructura hexagonal compacta (HCP) de Fe es estable hasta 377 GPa y 5700 K, correspondiente a las condiciones del núcleo interno (330 GPa y 5200-5700 K), sin embargo, la diferencia en energía libre entre las fases BCC, FCC y HCP del hierro es tan pequeña que una pequeña cantidad de azufre puede estabilizar la fase BCC o FCC bajo determinadas condiciones de presión y temperatura [16].

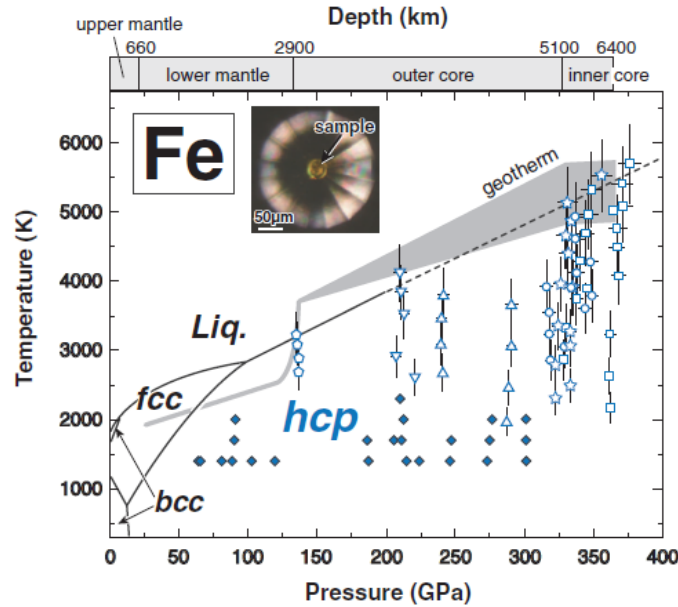


Figura 1.3. Diagrama de fase del Fe y perfil de temperatura inferido dentro de la Tierra. Diferentes símbolos indican diferentes corridas. La imagen del recuadro muestra la fase Líquido- Líquido a 335 GPa en el DAC tomada de [17].

Evidencia experimental sugiere que el núcleo interno está formado por una mezcla de cristales de Fe tanto en la estructura BCC como en HCP. De estos dos candidatos, este último es más usual debido a observaciones experimentales de laboratorio y estudios teóricos en condiciones de presión y temperatura próximas del núcleo interno [9, 19]. Conocer la estabilidad de las fases sólidas del Fe y aleaciones del FeS bajo condiciones del interior planetario nos abre camino al estudio de cómo se distribuyen los átomos en la parte líquida y sólida del núcleo, es decir, estimar el particionamiento. Algunos estudios experimentales han contribuido al estudio de la estabilidad de las fases sólida y líquida de las aleaciones de Fe y FeS en condiciones del interior del planeta [7, 20]. Estas investigaciones llevadas a cabo en el sistema Fe-FeS a alta presión son fundamentales para comprender el estado físico de un núcleo que contiene sulfuro de hierro. Usando técnicas de sincrotrón de rayos X y celdas de yunque de diamante calentadas externamente a presiones de hasta 42.5 GPa y temperaturas de hasta 900 K se encontró que el 2.1 % de azufre (1,2% en peso) produce un 1% de

déficit de densidad en el hierro [8, 14]. La composición eutéctica de Fe-Fe₃S permanece cerca del 15% en peso de azufre hasta 60 GPa [21, 22]. Experimentalmente se ha encontrado que el Fe₃S permanece estable por encima de 21 GPa hasta aproximadamente 220 GPa [21]. Los estudios experimentales de difracción de rayos X in situ (DRX) calentado por láser han revelado temperaturas y composición eutécticas en el sistema Fe-Fe₃S hasta 123 GPa [23]. Fe₃S se descompone en FeS-B₂ y Fe-HCP a una presión de 264 GPa y una temperatura de 2540 K [24]. Se produce un colapso magnético a 21 GPa para Fe₃S según lo encontrado por Fei *et al.* [25] utilizando la espectroscopia Mössbauer [26-31].

Los resultados obtenidos a partir de estos estudios son puramente experimentales; por métodos experimentales estudios no permiten alcanzar en muchos casos las condiciones de presión y temperatura presentes en el núcleo terrestre. Es así como el uso de técnicas computacionales puede ayudar a solucionar este problema. Uno de los métodos indirectos que se han convertido en una poderosa herramienta en el campo de las ciencias de la tierra son las simulaciones computacionales como los llamados métodos *ab-initio* [32]. Los métodos *ab-initio*, usan las leyes de la mecánica cuántica y la física estadística para predecir propiedades de materiales sin más información que el carácter químico de cada uno de los elementos que conforman el sistema.

Una de las principales ventajas del cálculo de las propiedades cristalinas dependientes de la presión y temperatura es la facilidad con que las condiciones extremas, inalcanzables por medios experimentales, puede ser modelado. Por tal motivo se han llevado a cabo diversos estudios implementando este método, tales como los realizados recientemente por Hutchinson *et al.* [82] en el que se determinan los valores de las constantes elásticas del Fe FCC a alta temperatura utilizando un enfoque *ab-initio* [33]. Y no solo se ha empleado métodos de primeros principios alrededor de las diferentes fases del Fe [26, 34], sino que estos han demostrado ser muy confiables para la predicción de fases estructurales de hierro con cierto contenido de azufre, que se han demostrado estar en buen acuerdo con los experimentos. Usando la teoría funcional de densidad, Sherman [35] predijo las ecuaciones de estado y las energías

de formación de las aleaciones Fe-FeO y Fe-FeS bajo las presiones del núcleo de la tierra, estudio en el cual predijo la estructura de Fe₃S de tipo FCC. Martin *et al.* [36] investigaron las estabildades relativas y ecuaciones de estado de posibles polimorfos Fe₃S usando cálculo de primeros principios, sin incorporar propiedades magnéticas. Basados en la teoría del funcional densidad dentro de la aproximación de gradiente generalizada, Alfe *et al.* [37] utilizaron una concentración de S de 12% en peso, para el análisis de las estructuras dinámicas y propiedades de estructura electrónica. En este estudio se reporta que las propiedades del sistema sugieren que las impurezas de S tienen un efecto insignificante en la viscosidad del núcleo externo de la tierra. Gavryushkin *et al.* [30], investigaron la sustitución de átomos de azufre por átomos de hierro de las fases BCC y HCP del a 350 GPa y a 0 K, donde definen la estructura B2 como un fuerte candidato para el transporte de azufre del núcleo interno de la Tierra [30].

En este trabajo, se investiga la estabilidad estructural y dinámica de fases sólidas de Fe, Fe₃S y Fe_xS_{1-x} y el particionamiento de esta última, a presiones comprendidas entre los 50 GPa y los 250 GPa para el Fe₃S; y 350 GPa para aleaciones de Fe y Fe_xS_{1-x} con temperaturas de hasta de 4000 K, utilizando simulaciones *ab-initio*. Se espera que esta información contribuya en la complementación de resultados experimentales que predicen las fases que pueden estar presentes en el núcleo terrestre, y que sea utilizada como apoyo en el entendimiento de fenómenos tales como la transferencia de calor entre el núcleo y el manto, y la generación del geodínamo responsable del campo magnético terrestre.

Este trabajo está ordenado de la siguiente manera, en el capítulo 1 se presenta la introducción, el capítulo 2 contiene el marco teórico, los capítulos del 3 al 5 contienen los resultados y discusión sobre las fases sólidas estudiadas y en el capítulo 6 se presentan las conclusiones.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

La teoría del funcional densidad (DFT) es uno de los métodos más utilizados en cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica. La DFT se ha convertido en uno de los métodos teóricos más importantes ya que ha pasado a ser una herramienta utilizada por un gran número de investigadores en química, física, ciencia de los materiales, ingeniería química, geología, y otras disciplinas. En este capítulo se hace una revisión de la teoría del funcional densidad (DFT) y se describe el enfoque de las vibraciones de la red, que son las responsables de las propiedades de la materia que analizaremos en esta investigación tales como calor específico, conductividad térmica, conductividad eléctrica, propiedades ópticas y dieléctricas, mecanismos de difusión, fenómenos de cambio de fase, etc.

2.1. Problema de muchos cuerpos (DFT)

Para comprender varias propiedades de los materiales tales como susceptibilidades eléctricas y magnéticas, calores específicos, etc, se debe describir las interacciones entre todos los electrones y núcleos dentro del material. La función de onda Ψ de muchas partículas representa el estado cuántico de todo el sistema, donde Ψ depende de las posiciones de $N = i + j$ partículas interactuantes, con $i = 1, 2, \dots, N_e$ y $j = 1, 2, \dots, N_n$, número de electrones y núcleos, respectivamente. La función de onda se puede escribir como:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (2.1)$$

El estudio de las propiedades electrónicas de un material conlleva a que sea necesario el uso de las leyes de la mecánica cuántica donde los estados cuánticos del sistema de muchos cuerpos satisfacen la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = E^{\text{tot}}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \quad (2.2)$$

Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano independiente del tiempo para un sistema de muchos cuerpos compuesto de N_e electrones y N_n núcleos y su representación en el espacio de coordenadas es:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^{N_n} \frac{1}{2m_j} \nabla_j^2 + \sum_{i < i'}^{N_e} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \sum_{j < j'}^{N_n} \frac{q^2 Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_n} \frac{q^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.3)$$

Donde Z_j es el número atómico y m_j es la masa de los núcleos, m_e y q es la masa y carga de los electrones respectivamente y $\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j$ son las posiciones del electrón i y del núcleo j respectivamente y \hat{H} está en unidades reducidas ($\hbar = 1, m_e = 1$ y $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$). Se considera la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo porque estamos interesados en propiedades estacionarias, en particular aquellas del estado base de este sistema cuántico. Los dos primeros términos en la ecuación representan la energía cinética de los electrones y el núcleo. El tercer y cuarto término describen la repulsión de Coulomb entre electrón-electrón y núcleo-núcleo. El último término describe la atracción de Coulomb entre electrón-núcleo. Esta es una ecuación diferencial de muchos cuerpos acoplados, cuya solución exacta es en la mayoría de los casos imposible. Sin embargo, algunas aproximaciones pueden ser desarrolladas para obtener una solución de esta ecuación.

2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2.2), Born y Oppenheimer pensaron en que es posible desacoplar el sistema de electrones y núcleos, usando como suposición que los núcleos son partículas puntuales estacionarias en comparación con los electrones, dado que la masa de un núcleo es unas 1840 veces mayor que la masa de un electrón, de tal forma que se puede simplificar el problema de muchos cuerpos haciendo una separación de la función de onda electrónica y nuclear. La separación puede escribirse de la siguiente forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_i \mathbf{R}_j) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \chi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (2.4)$$

donde $\psi(\mathbf{r}_i)$ y $\chi(\mathbf{R}_j)$ son la función de onda para los electrones y los núcleos, respectivamente.

La aproximación de Born-Oppenheimer en términos matemáticos, permite que la función de onda de una molécula se divida en sus componentes electrónicos y nucleares [1]. De esta manera el Hamiltoniano de la ecuación (2.3) puede ser separado en una parte electrónica y otra iónica que tiene términos electrónicos puros y términos nucleares puros, donde:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (2.5)$$

Con:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i < i'}^{N_e} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_n} \frac{q^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.6)$$

y

$$\hat{H}_n = - \sum_{j=1}^{N_n} \frac{1}{2m_j} \nabla_j^2 + \sum_{j < j'}^{N_n} \frac{q^2 Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} \quad (2.7)$$

Por tanto, el problema electrónico queda reducido a resolver:

$$\hat{H}_e|\psi(\mathbf{r}_i)\rangle = E(\mathbf{R}_j)|\psi(\mathbf{r}_i)\rangle \quad (2.8)$$

donde $E(\mathbf{R}_j)$ es la energía electrónica que depende paramétricamente de las posiciones de los iones. Esta ecuación se resuelve para una posición fija de los iones. Una vez que se resuelva el problema electrónico si uno quisiera resolver cuánticamente el problema iónico se debe usar el hamiltoniano de la siguiente ecuación:

$$\left(-\sum_{j=1}^{N_n} \frac{1}{2m_j} \nabla_j^2 + \sum_{j < j'}^{N_n} \frac{q^2 Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} + E(\mathbf{R}_j) \right) |\chi\rangle = E^{tot} |\chi\rangle \quad (2.9)$$

Donde la energía total de los núcleos puede calcularse resolviendo la ecuación (2.9) y la energía electrónica $E(\mathbf{R}_j)$ se obtiene de la ecuación (2.8). En lo desarrollado de aquí en adelante los núcleos serán tratados como partículas clásicas y nos concentraremos principalmente en la resolución del problema electrónico. Para resolver la ecuación (2.8) se necesita una función de onda de muchos electrones por lo cual se discuten las aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock.

2.1.2. Aproximación Hartree

Hartree sugirió que los electrones son partículas independientes entre sí, y que la función de onda total Ψ^H para N_e electrones está dada por:

$$\Psi^H(\mathbf{r}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \quad (2.10)$$

Es decir, Hartree trata a los electrones como partículas distinguibles, ya que en (2.10) cada electrón está etiquetado con una función ψ_i ; y una posición \mathbf{r}_i . Los electrones, sin embargo, son partículas indistinguibles de spin-1/2, es decir, fermiones, y el principio de Pauli establece que dos fermiones no pueden ocupar el mismo estado

cuántico de aquí se sigue que la función de onda de muchos fermiones tiene que ser antisimétrica en el intercambio de partículas. Esto significa que, si se intercambian dos electrones, la función de onda debe cambiar de signo, así dos electrones en el mismo estado cuántico conducen a una función de onda nula. La aproximación de Hartree no contiene esta característica y como consecuencia, la descripción del componente electrónico está incompleta. Por eso Fock introdujo el principio de exclusión de Pauli, dando como resultado la aproximación de Hartree-Fock.

2.1.3. Aproximación de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock define la función de onda de muchos electrones con el llamado determinante de Slater dado por:

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_{N_e}) & \psi_2(\mathbf{r}_{N_e}) & \dots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Este garantiza la antisimetría de la función de onda, es decir, determina que la función de onda cambia de signo al intercambiar las coordenadas de dos de los electrones. Sin embargo, no considera efectos de correlación (que surgen del hecho de que, debido a las interacciones de Coulomb de dos cuerpos, la función de onda total no es necesariamente bien representada por el determinante de Slater) que no necesariamente son despreciables, pero proporciona una buena descripción de la interacción entre átomos. Esta aproximación ha sido la forma de elección para calcular la estructura electrónica de sistemas moleculares, dado que las funciones de ondas iniciales son típicamente una combinación lineal de orbitales atómicos. Esto da una colección de orbitales monoelectrónicos, que, por la naturaleza fermiónica de los electrones, debe ser antisimétrica. Esta función de onda permite resolver la ecuación de Schrödinger electrónica, sin embargo, la dificultad ahora radica en un elevado

número de grados de libertad y una gran cantidad de interacciones entre electrones. Por eso se emplea el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT), el cual es uno de los métodos *ab-initio* más usados para describir el comportamiento cuántico de átomos y moléculas.

2.2. Teoría del Funcional Densidad

Las primeras nociones de una teoría del funcional de la densidad fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en los años 1920. Ellos calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como función de su densidad electrónica, y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de densidad electrónica $n(r)$). El modelo fue mejorado por Dirac, que añadió un funcional de energía de intercambio en 1928, sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la mala representación de la energía cinética como función de la densidad.

La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía total del estado base del sistema es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad electrónica $n(r)$; lo que significa que en lugar de utilizar una función de onda que depende de $3N$ se puede usar la función de densidad electrónica $n(r)$. Esta función determina todas las propiedades del estado base y es muy conveniente para reducir el problema de muchas partículas con $3N_e$ número de variables espaciales a solo 3 variables (x, y, z) independientemente del número de partículas. Esta reducción en el número de variables de la función implica una disminución del tiempo de computo.

A continuación, se describen los teoremas de Hohenberg-Kohn y las ecuaciones de Kohn-Sham (1965) [32, 38].

2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El trabajo de Hohenberg-Kohn se sintetiza en dos teoremas descritos a continuación:

Teorema 2.1 *El potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ queda unívocamente determinado por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. El potencial es por lo tanto un funcional de la densidad electrónica [32].*

La densidad electrónica determina unívocamente el potencial ya que dos potenciales distintos no pueden dar lugar a la misma densidad. Entonces, como el potencial determina al hamiltoniano y por lo tanto a la energía, consecuentemente la densidad electrónica determina la energía. Esto se expresa a través de la relación:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Donde $F[n(\mathbf{r})]$ representa el funcional universal que contiene la energía cinética y potencial del sistema de electrones interactuantes que está descrito como:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (2.13)$$

Teorema 2.2 *Se puede definir un funcional universal para la energía $E[n(\mathbf{r})]$ en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$, válido para cualquier potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$. Para cualquier $v_{ext}(\mathbf{r})$ en particular, la energía exacta del estado base del sistema es el valor mínimo de este funcional, y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza la función es la densidad exacta del estado base $n(\mathbf{r})$ [32].*

Es decir, que si se tiene una densidad de prueba $n'(\mathbf{r})$ correspondiente al potencial externo $V'_{ext}(\mathbf{r})$, del operador hamiltoniano \hat{H}' con una función de onda Ψ' ; entonces al considerar el operador hamiltoniano \hat{H} del potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$, con la energía exacta E , con la función de onda Ψ' que no es necesariamente una función propia de \hat{H} , obtenemos:

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \geq E \quad (2.14)$$

ahora, el valor esperado del operador \hat{H} es el funcional de energía evaluado en la densidad correspondiente expresado de la forma:

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = F[n'(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} = E[n'(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

Y por lo tanto se cumple que:

$$E \leq E[n'(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

Entonces se puede decir que conociendo la densidad electrónica del estado base $n'(\mathbf{r})$, correspondiente a un potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, se pueden conocer las propiedades de un sistema en su estado base.

El problema de este planteamiento es que no se conoce la forma exacta del funcional universal $F[n(\mathbf{r})]$, debido a que se ignora la parte de energía cinética $T_s[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ y de la parte de correlación e intercambio correspondiente a la parte de interacción electrónica $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$, por lo que Kohn y Sham plantearon una forma de aproximar el funcional universal.

2.2.2. Ecuación de Kohn-Sham

Kohn y Sham suponen un sistema ficticio constituido por un sistema de N electrones no interactuantes[39]. Esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema.

2.2.2.1. Electrones no interactuantes

Para un sistema de electrones no interactuantes en un potencial externo con el hamiltoniano:

$$H = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i V(r_i) \quad (2.17)$$

el valor esperado de la energía es:

$$E = \left\langle \Psi \left| \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i V(r_i) \right| \Psi \right\rangle \quad (2.18)$$

En este caso es posible calcular la función de onda exacta teniendo en cuenta su antisimetría a partir del determinante de Slater $|\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N)\rangle$, cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema. Los orbitales para construir el determinante son las soluciones de la ecuación de Schrödinger de un electrón

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

donde $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ es la suma de los efectos del potencial externo, la interacción coulombiana e intercambio y correlación.

De aquí se deduce que la energía exacta es:

$$E = \sum_{\text{ocupados}} \epsilon_i \quad (2.20)$$

y la densidad electrónica viene dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\text{ocupados}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.21)$$

Aplicando la teoría del funcional densidad a este sistema, la energía total puede escribirse como un funcional

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

Donde $T_s[n(\mathbf{r})]$ es el funcional universal de energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad $n(\mathbf{r})$, y $V_{ext}(\mathbf{r})$ es el potencial debido a la interacción electrón-núcleo.

2.2.2.2. Electrones interactuantes

Regresando ahora al problema original de electrones interactuantes se puede escribir la funcional $F[n]$ como:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E^H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.23)$$

Donde $T_s[n(\mathbf{r})]$, $E^H[n(\mathbf{r})]$ y $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ corresponden a los funcionales de energía cinética, de Hartree y de intercambio y correlación del sistema de electrones no interactuantes con densidad $n(\mathbf{r})$. Se define el funcional de la energía de correlación e intercambio de acuerdo con esta ecuación, de forma tal que incluya la parte de correlación e intercambio de la energía cinética. El funcional de energía para el sistema de electrones interactuantes será:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

Al minimizar este funcional respecto a $n(r)$ se obtiene:

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.25)$$

Donde los tres últimos términos de la ecuación anterior corresponden al potencial efectivo $V_{eff}(\mathbf{r})$. Entonces, al construir un conjunto de orbitales con base en la

ecuación anterior se obtiene la energía interactuante. Esta queda expresada de la siguiente forma:

$$E[n] = \sum_{ocupados} \epsilon_i \quad (2.26)$$

$$- \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Para aproximar el funcional desconocido de la energía cinética se ha utilizado el de un sistema no interactuante. Debido a que este sistema no interactuante tiene la misma densidad que el sistema interactuante, y que el funcional $T_s[n(\mathbf{r})]$ es universal a partir de la aplicación del *teorema 2.1*, nos es posible calcular el valor de $T_s[n(\mathbf{r})]$ para el sistema interactuante.

Resumiendo, se ha introducido un conjunto de ecuaciones autoconsistentes, llamadas ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

Con

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

Donde la densidad electrónica se calcula a partir del conjunto de orbitales ocupados como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{ocupados} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.29)$$

El ciclo autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham se muestra en la Figura (2.1)

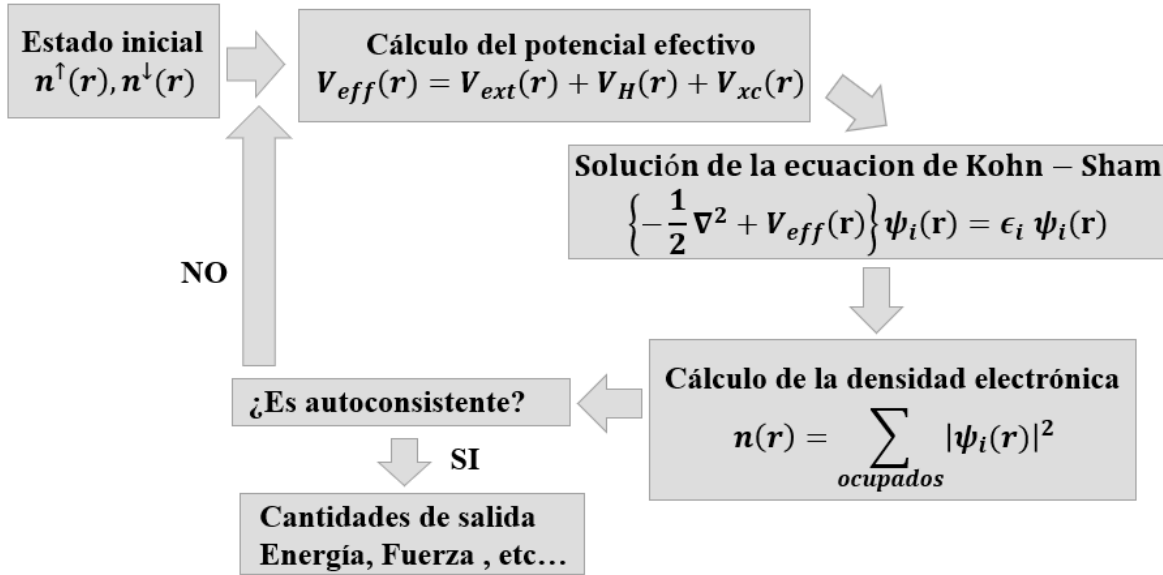


Figura 2.1. Representación esquemática del ciclo autoconsistente para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Aunque el planteamiento de Kohn y Sham es exacto; el funcional de intercambio y correlación exacto aún sigue siendo desconocido y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional.

2.2.3. Funcionales para el intercambio y correlación

El principal problema con el formalismo DFT presentado anteriormente es encontrar una manera adecuada para describir la función de correlación e intercambio, ya que los otros términos en la función de Kohn-Sham se puede determinar fácilmente, por lo que son necesarias algunas aproximaciones para el funcional de correlación e intercambio. En esta sección veremos las aproximaciones para los funcionales de densidad local (LDA) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [5, 6].

2.2.3.1. Aproximación de la densidad local de spin (LDA)

Una de las aproximaciones de la energía de correlación e intercambio, es la aproximación de densidad local (LDA) o más generalmente LSDA. En la que la energía de intercambio y correlación en cualquier punto del sistema es la misma que para el gas homogéneo de electrones de densidad uniforme. En la aproximación de densidad local, la correlación e intercambio, E_{xc}^{LDA} , se expresa como:

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{gas}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (2.30)$$

donde, ϵ_{xc} , es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas homogéneo de electrones con densidad uniforme $n(\mathbf{r})$. La energía de intercambio y correlación se descompone en términos de intercambio y correlación linealmente como:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (2.31)$$

Con

$$\epsilon_x = \langle \Phi | V_{ee} | \Phi \rangle - E_H[n] \quad (2.32)$$

y

$$\epsilon_c = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle - \langle \Phi | T + V_{ee} | \Phi \rangle \quad (2.33)$$

Donde Φ es la función de onda del sistema no interactuante, Ψ es la función de onda exacta del sistema interactuante y V_{ee} es el termino de interacción electrónica.

La energía de intercambio y correlación corresponde a la interacción cuántica entre electrones, la primera debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín y la segunda debido a la parte cuántica de la repulsión coulombiana.

De tal manera que la ecuación se puede reescribir de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{gas}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{gas}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))] d\mathbf{r}^3. \quad (2.34)$$

La razón para la aproximación local es que, para las densidades típicas de los sólidos, el rango del alcance de los efectos de la correlación e intercambio es bastante corto [40]. Sin embargo, esto no está justificado por una expansión formal en función de algún pequeño parámetro, y se debe probar hasta qué punto funciona para aplicaciones reales. Se espera que sea mejor para los sólidos con una densidad cercana a la del gas homogéneo (como un electrón casi libre en un metal) y falle para el caso del gas homogéneo, como los átomos, donde la densidad debe ir continuamente a cero fuera del átomo.

El éxito de la LSDA ha llevado al desarrollo de mejores funcionales, tales como el GGA.

2.2.3.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

En el marco de la aproximación de gradiente generalizado (GGA), se obtiene una mejor aproximación de la energía de intercambio y correlación ya que incluye algunos efectos no locales, haciendo una mejor descripción de un sistema electrónico real no homogéneo, porque en este caso los electrones tienen variaciones en las superficies de densidad. La aproximación de gradiente generalizado (GGA) describe la densidad de electrones con un gradiente en un punto dado. La función de intercambio y correlación para esta aproximación se expresa como:

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow| \dots) d^3r \\ &= \int n(\mathbf{r}) \epsilon^{gas}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow| \dots) d^3r \end{aligned} \quad (2.35)$$

La LSDA puede formularse en términos de cualquiera de las dos densidades de espín $n^\uparrow(\mathbf{r})$ y $n^\downarrow(\mathbf{r})$ o de la densidad total y una fracción de la polarización de espín $\zeta(r)$ expresada como:

$$\zeta(r) = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n(\mathbf{r})} \quad (2.36)$$

Donde ϵ^{gas} es la energía de intercambio del gas no polarizado y F_{xc} es adimensional. Un ejemplo representativo de los funcionales $\epsilon_{xc}^{GGA}[n, \nabla n(\mathbf{r})]$ empleados usualmente son los propuestos por Perdew, Burke y Ernzerhof [41]. Estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado base, aunque para otras propiedades no representan una mejora sustancial [40]. Los estudios numéricos sugieren que usar un funcional modificado especialmente para sólidos, como PBEsol, recupera el gradiente de expansión para el intercambio en un amplio rango de gradientes de densidad. Esto por sí solo produce constantes de red mucho mejores que PBE y excelentes superficies de energías de intercambio, porque esas energías están dominadas por gradientes de densidad moderados [42].

2.2.4. Ondas Planas

Una vez resuelto el problema para la función E_{xc} , queda seleccionar una base particular para expandir los orbitales de Kohn-Sham $\psi_i(\mathbf{r})$ que permita resolver la ecuación (2.27). El concepto de ondas planas está influenciado por la forma en que se modelan los electrones de valencia en un metal en la aproximación de electrones libres. Una base formada por ondas planas es la forma más sencilla de expresar las características de las funciones de onda electrónica [9]. Así, la función de onda electrónica para un sistema periódico se puede expresar como una suma de ondas planas. Esta deducción se fundamenta en el teorema de Bloch, el cual establece que la función de onda electrónica para un sistema periódico se expresa como:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

donde $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ corresponde a una onda plana con vector de onda \mathbf{k} , y $u_i(\mathbf{r})$ es una función periódica que se repite de una celda unitaria a otra, y se puede expandir usando un conjunto discreto de ondas planas:

$$u_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_i \mathbf{G} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.38)$$

Siendo V , el volumen de la celda unitaria expresado como:

$$V = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| \quad (2.39)$$

y \mathbf{G} los vectores de la red recíproca:

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.40)$$

Donde \mathbf{a}_i y \mathbf{b}_j son los vectores base de la red cristalina primitiva y recíproca, respectivamente. Los cuales satisfacen la relación $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$

De tal manera que la función de onda electrónica de Kohn-Sham correspondiente a la ecuación (2.27) se puede escribir en una base de ondas planas como:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} c_i(\mathbf{G}) \quad (2.41)$$

Donde \mathbf{k} es un vector que pertenece a la celda unitaria en el espacio recíproco. Esta solución permite escribir la ecuación de Kohn-Sham (2.27), como un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco, de la forma:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left\{ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{eff}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \right\} c_i(\mathbf{G}') = \epsilon_i c_i(\mathbf{G}) \quad (2.42)$$

Donde $\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$, en la práctica se limita por un valor máximo de la energía cinética, llamado energía de corte (E_{cut}), por la expresión:

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.43)$$

Con un valor óptimo de energía de corte (E_{cut}), se puede controlar y mejorar el número de ondas planas empleadas en la expansión dada en la ecuación (2.43).

Se puede decir entonces que emplear una base de ondas planas no fue una tarea compleja, sin embargo, se tienen serios problemas cuando se pretende representar las funciones de onda de los electrones en la región cercana a los núcleos, ya que se

necesitara un número muy grande de ondas planas para reproducir adecuadamente las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región. Por tal motivo se recurre a la aproximación del pseudopotencial.

2.2.5. Pseudopotenciales

La aproximación del pseudopotencial se fundamenta en que los electrones del *core* tienen una interacción con los átomos vecinos prácticamente nula, debido a que están fuertemente ligados al núcleo; mientras que los electrones de valencia son los contribuyentes principales al enlace químico en los materiales. De esta manera los electrones del núcleo se pueden tratar en una aproximación de 'core congelado', considerando a estos electrones fijos con respecto al núcleo, formando una unidad con éste. Es decir, la aproximación del pseudopotencial es básicamente reemplazar el potencial en la región del núcleo oscilante por un pseudopotencial que está diseñado para tener funciones de onda suave.

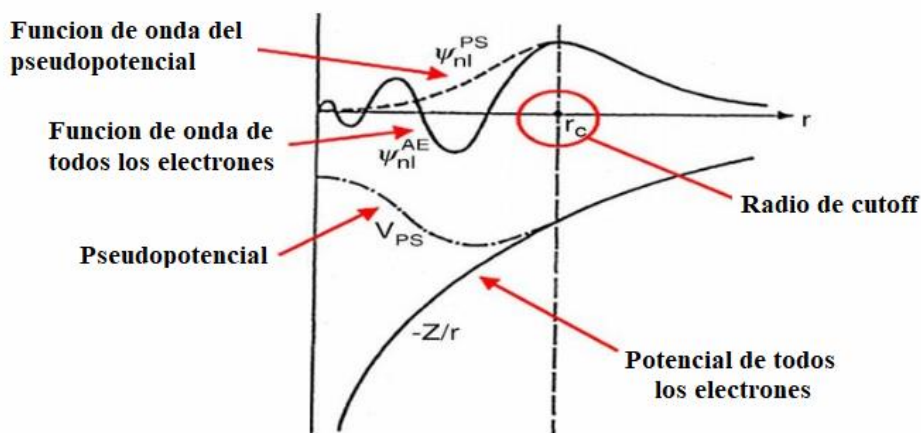


Figura 2.2. Pseudopotencial y función de onda del pseudopotencial con todo su respectivo potencial de electrones y función de onda.

Hay una gran familia de pseudopotenciales que están en uso para los cálculos de DFT, algunos de estos son el pseudopotencial conservador de normas, en este caso la carga

de electrones dentro de la región del núcleo es igual a la del átomo real [10]. El pseudopotencial ultrasoft no conserva la carga, sino que reduce la altura del pico de los potenciales para reducir el número de ondas planas necesarias para representar las funciones de onda [11]. El pseudopotencial de onda plana aumentada (PAW), las funciones de onda toman una forma híbrida con la parte del núcleo usando una base de orbitales atómicos, por ejemplo, armónicos esféricos, y la parte de valencia usando ondas planas estándar. Este último es el pseudopotencial utilizado en este trabajo. Esencialmente, este método conserva la función de onda y la densidad de carga de todo el electrón [43, 44].

La teoría del funcional densidad es muy buena para determinar las propiedades del estado base de materiales en $T = 0$, sin embargo, al considerar la termodinámica de estos materiales, es importante el conocimiento de las frecuencias de las estructuras cristalinas estudiadas. En la siguiente sección se hace una descripción de las vibraciones en la red para el cálculo de propiedades termodinámicas.

2.3. Vibraciones de la red (Fonones)

Los átomos en un sólido realizan oscilaciones sobre sus posiciones de equilibrio con energía gobernada por la temperatura del sólido. Tales oscilaciones en cristales son llamadas vibraciones de la red. El movimiento vibracional de la red también puede producir ondas viajeras en las que regiones localizadas de movimiento atómico vibratorio viajan a través de la red cristalina. Ejemplos de tales ondas viajeras se mueven a través del aire, u ondas sísmicas que comienzan en el epicentro de un terremoto, y viajan miles de millas para llegar a un detector de sismógrafo que registra el evento del terremoto varios minutos después.

Las ondas vibracionales atómicas localizadas en los sólidos, llamadas fonones, se cuantifican con la energía $\hbar\omega = \hbar\nu$ donde $\nu = \omega/2\pi$, es la frecuencia de vibración de la onda [45]. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, sabemos que los

niveles de energía en el oscilador armónico están cuantizados. Del mismo modo, las vibraciones de la red se cuantizan. Este cuanto de vibración se llama fonón, análogo al fotón, que es el cuanto de la energía de la luz. Los niveles de energía permitidos en el oscilador armónico son:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (2.44)$$

donde, n es el número cuántico de energía. Los fonones gobiernan las propiedades térmicas en semiconductores y aislantes.

La importancia de la interpretación fonónica de la dinámica de la red se da por la gran cantidad de propiedades físicas que pueden entenderse en términos de fonones: calor específico, expansión térmica y conducción de calor; interacciones electrón-fonón y, por lo tanto, resistividad y superconductividad, etc.

Esto conduce a una aproximación armónica que es lo suficientemente precisa como para describir la mayor parte del efecto dinámico de red. Sin embargo, se requiere un mayor refinamiento, en forma de teoría anarmónica, para explicar las propiedades físicas a temperaturas elevadas cuando la aproximación armónica falla [46].

A bajas temperaturas, los fonones de la rama óptica, es decir, los fonones cuyas frecuencias están en el rango visible, tienen energías superiores a $k_B T$, y por lo tanto, las ondas de las ramas ópticas no se excitan. El modelo de Debye supone que las ondas de la red son ondas elásticas (una rama longitudinal y dos ramas transversales) y la frecuencia aquí no es una constante sino una distribución específica con una frecuencia de corte de ω_D llamada frecuencia de Debye. El modelo de Debye predice correctamente la dependencia a temperaturas bajas de la capacidad calorífica, que es proporcional a T^3 .

El cristal armónico N -ion se puede considerar como osciladores armónicos independientes $3N$, cuyas frecuencias son las de los modos normales clásicos $3N$. Por lo tanto, en cada vector de onda, q , en la zona de Brillouin hay 3 modos de vibración.

Las propiedades de los fonones pueden describirse utilizando una aproximación armónica basada en el conocimiento de una sola cantidad fundamental, la matriz de constantes de fuerza:

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu} \quad (2.45)$$

Aquí u_μ y u_ν se refiere al desplazamiento de un átomo a lo largo de la dirección μ y ν respectivamente y E es la energía total en la aproximación armónica. Esta matriz de constantes de fuerza (o matriz Hessiana) también se puede representar en el espacio recíproco y el resultado se conoce comúnmente como la matriz dinámica:

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_{\mathbf{R}}} \sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}) \quad (2.46)$$

Las ecuaciones de movimiento clásicas se pueden escribir en el lenguaje de matrices dinámicas, como un problema de valor propio. Cada desplazamiento atómico se describe en forma de ondas planas:

$$u(\mathbf{R}, t) = \varepsilon e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R} - \omega(\mathbf{q})t)} \quad (2.47)$$

donde el vector de polarización de cada modo, ε , es un vector propio con la dimensión de $3N$ del problema de valor propio:

$$M\omega(\mathbf{q})^2 \varepsilon = D(\mathbf{q})\varepsilon \quad (2.48)$$

La dependencia de la frecuencia, ω , en el vector de onda se conoce como la dispersión de fonones.

Cada red siempre tiene tres modos acústicos. Su relación de dispersión en valores pequeños (cerca del punto Γ) es lineal, que es característica de las ondas de sonido y que sigue la aproximación de Einstein. El resto de los modos vibratorios, $3N-3$, en una red Bravais con base, se conocen como modos ópticos porque los modos ópticos de longitud de onda corta en cristales iónicos pueden interactuar con la radiación

electromagnética y por lo tanto son responsables de gran parte del comportamiento óptico característico de dichos cristales. Las propiedades termodinámicas de los cristales se pueden evaluar de una manera bastante directa con base en conocimiento de las frecuencias de fonones a través de la zona de Brillouin [47].

2.3.1. Aproximación cuasiarmónica

La aproximación cuasi-armónica se expande sobre el modelo de fonón armónico de la dinámica de la red [48]. El modelo fonónico armónico establece que todas las fuerzas interatómicas son puramente armónicas, pero tal modelo es inadecuado para explicar la expansión térmica, ya que la distancia de equilibrio entre los átomos en dicho modelo es independiente de la temperatura.

Así, en el modelo cuasi-armónico, en lo que tiene que ver con los fonones, las frecuencias de fonones se vuelven dependientes del volumen en la aproximación cuasi-armónica, de modo que, para cada volumen, la aproximación armónica se cumple.

Para una red, la energía libre Gibbs F en la aproximación cuasi-armónica es:

$$F(T, V) = U(V) + E_{ZP}(V) - TS(T, V) \quad (2.49)$$

donde U es la energía interna de la red, E_{ZP} es la energía vibracional de punto cero de la red, T es la temperatura absoluta, V es el volumen y S es la entropía debida a los grados de libertad vibracionales.

La energía de punto cero se escribe como:

$$E_{ZP}(V) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, i} \frac{1}{2} h \nu_{\mathbf{k}, i}(V) \quad (2.50)$$

donde N es el número de términos en la suma, \mathbf{k} es un vector de onda, i denota una banda de fonón, h es la constante de Planck y $\nu_{\mathbf{k}, i}(V)$ es la frecuencia de un fonón con el vector de onda \mathbf{k} en la i -ésima banda en el volumen V .

El término de la entropía es igual a:

$$S(V) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},i} k_B \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{h\nu_{\mathbf{k},i}(V)}{k_B T} \right) \right] \quad (2.51)$$

$$+ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},i} k_B \frac{h\nu_{\mathbf{k},i}(V)}{k_B T} \left[\exp \left(\frac{h\nu_{\mathbf{k},i}(V)}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann y la frecuencia ν en función de \mathbf{k} es la relación de dispersión [32].

La energía libre de Gibbs G del sistema en función de la temperatura y la presión se expresa como:

$$G(T, P) = \min_V [U(V) + E_{ZP}(V) - TS(T, V) + PV] \quad (2.52)$$

Donde P es la presión. El valor mínimo para G se encuentra en el volumen de equilibrio para un determinado T y P .

Una vez que se conoce la energía libre de Gibbs, muchas cantidades termodinámicas se pueden determinar cómo derivadas de primer o segundo orden. A continuación, hay algunas que no se pueden determinar únicamente a través de la aproximación armónica.

El coeficiente de expansión térmica volumétrica α_V puede derivarse de como:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.53)$$

El parámetro de Grüneisen γ se define para cada modo de fonón como:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V} \quad (2.54)$$

donde i indica un modo de fonón. El parámetro total de Grüneisen es la suma de todos los γ . Es una medida de la anarmonicidad del sistema y está estrechamente relacionada con la expansión térmica.

Los fonones y las propiedades termodinámicas de los compuestos que se estudian en este trabajo se derivan a partir de una aproximación quasi-armónica implementada en el código PHONOPY [16].

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TERMODINÁMICAS DE LAS FASES SÓLIDAS DE Fe Y Fe₃S A CONDICIONES DEL INTERIOR TERRSTRE

Un objetivo importante en la exploración del núcleo de la tierra es buscar posibles fases que presenten estabilidad bajo las extremas condiciones de presión y temperatura que allí se presentan y de esta manera entender el proceso de diferenciación y formación del núcleo de nuestro planeta y de otros planetas que han sufrido procesos de diferenciación similares como venus y Marte. Los cálculos de primeros principios nos permiten identificar estructuras energéticamente favorables en su estado fundamental y a partir de un enfoque termodinámico podemos estudiar su comportamiento como una función de la presión y temperatura. En este capítulo, nos concentraremos en los mayores componentes del núcleo, es decir el hierro y una posible estructura cristalina de composición Fe₃S. Esta última de relevancia para entender la incorporación de S en el núcleo interno. En este trabajo se presenta un estudio sistemático de las propiedades de estos compuestos y sus fases en estados magnéticos y no magnético. Se observó el comportamiento de la magnetización y la estabilidad dinámica de la fase más estables del Fe y el Fe₃S para una amplia gama de presiones que van de 0 a 350 GPa. Nuestros resultados se discuten con respecto a estudios experimentales previos, en especial se discute la región de estabilidad del Fe₃S y su relevancia para el entendimiento de la estructura del núcleo terrestre.

3.1. Detalles computacionales

En este estudio hemos considerado las fases cubica centrada en el cuerpo (BCC), hexagonal compacta (HCP) y cubica centrada en las caras (FCC) del Fe, que son las

fases más conocidas para el Fe puro como ha sido reportado por varios autores [49,50]; y 2 polimorfos del Fe₃S, uno de estructura cubica centrada en las caras de tipo AuCu₃ y otro de estructura tetragonal de tipo Fe₃P, este último ha sido observado experimentalmente [14, 15, 25, 51] y ambas estructuras han sido antes simuladas por Sherman y Martin *et al.* [35, 36] respectivamente, sin embargo, los trabajos de Martin *et al.* [36] no incorporaron propiedades magnéticas en la simulación de la estructura tetragonal con grupo espacial $I\bar{4}$ y solo realizó estudios a 0 GPa. Los cálculos llevados a cabo en este estudio se realizaron con y sin polarización de spin en un rango de presiones comprendido entre los 0 y 350 GPa para el Fe y para el Fe₃S desde 0 hasta 250 GPa. El Fe₃S se estudió hasta 250GPa, dado que trabajos experimentales previos sugirieren una región de estabilidad para la fase $I\bar{4}$ que está por encima de 21 GPa y por debajo de 254 GPa [12].

Los resultados presentados en este capítulo han sido obtenidos mediante el uso de la teoría del funcional densidad (DFT) en este trabajo se llevaron a cabo utilizando el paquete de simulación *Vienna ab Initio Simulation Package* (VASP) [52], que expande la función de onda en ondas planas e incorpora el método de onda plana aumentada (PAW) para pseudopotenciales [44]. La energía de intercambio y correlación se representó en la aproximación de gradiente generalizado usando la versión de Perdew-Burke-Ernzerhof revisado para sólidos (PBEsol) [41].

Dada las propiedades de transferibilidad necesarias para el rango de presiones estudiadas, las configuraciones electrónicas de los pseudopotenciales para el Fe y S deben usualmente contener estados de semi-core. En este caso la configuración electrónica del pseudopotencial del Fe elegida es [Ne] 3s² 4s¹ 3p⁶ 3d⁷, que incluye los orbitales 3p, los cuales responden significativamente a altas presiones dado que a medida que aumenta la presión estos electrones que antes estaban fuertemente ligados al núcleo ahora pueden ser responsables de la formación de enlaces [34]. Para el S en el pseudopotencial utilizamos la configuración [Ne] 3s² 3p⁴. Se utilizó una energía de corte de 520 eV para la expansión de la función de onda en la base de ondas planas,

se realizaron estudios de convergencia de resultados como una función de la energía de *cutoff* para la expansión de la función de onda electrónica. Para todos los estudios mostrados en esta sección se logró una energía total menor a 1×10^{-3} eV/átomo. Los cálculos se realizaron para el Fe BCC y FCC usando la celda primitiva con 1 átomo en la celda unidad y un muestreo en la zona de Brillouin con malla de puntos k de $4 \times 4 \times 4$ y $12 \times 12 \times 12$ centrada en Gamma respectivamente; para el Fe HCP con 2 átomos en la celda unidad y un muestreo en la zona de Brillouin con una malla de puntos k de $4 \times 4 \times 4$ centrada en Gamma; para el Fe₃S tetragonal se usó una celda primitiva con 32 átomos, una malla de puntos k de $4 \times 4 \times 4$ centrada en Gamma, mientras que en el caso de la estructura de tipo AuCu₃, que consta de 2 átomos en la celda unidad, para el muestreo de la primera zona de Brillouin se utilizó una malla de puntos k de $10 \times 10 \times 10$ centrada en Gamma. Estas mallas fueron escogidas como resultado de una optimización de mallas de puntos k bajo el criterio de convergencia en energía de 1×10^{-3} eV/átomo para todos los casos. Se determinaron las frecuencias de vibración para estudiar la estabilidad dinámica del sistema. Se utilizó la aproximación cuasi-armónica (QHA) para obtener las frecuencias de los modos normales de vibración para las estructuras mencionadas anteriormente y así determinar su estabilidad dinámica y sus propiedades termodinámicas bajo esta aproximación. El estudio de las frecuencias vibracionales y las propiedades termodinámicas de las estructuras, se estimaron utilizando el enfoque de fonón congelado implementado en el código PHONOPY [53]. Para este caso se construyeron superceldas de $(2 \times 2 \times 2)$ para el Fe y $(1 \times 1 \times 2)$ para el Fe₃S para realizar perturbaciones sobre los átomos no equivalentes de la estructura. De estos pequeños desplazamientos se obtienen las fuerzas y subsecuentemente la matriz dinámica del sistema. Para garantizar que las fuerzas permanezcan dentro de la aproximación armónica y obtener resultados precisos, los átomos fueron desplazados una pequeña distancia (0,01 Å) de sus posiciones de equilibrio y se utilizó una convergencia en la energía total y las fuerzas de 1×10^{-7} eV y 1×10^{-6} eV respectivamente.

3.2. Resultados y análisis

3.2.1. Propiedades estructurales del Hierro

Como fue mencionado en el capítulo 1, el Fe es el principal compuesto que está presente en el núcleo de la tierra, por tanto, se hace necesario realizar un estudio estructural de las distintas fases de este mineral. Las estructuras utilizadas pueden ser vistas en la Figura (3.1), el Fe ha sido tal vez uno de los materiales más estudiados a condiciones del interior planetario y por lo tanto servirá como base para comparar la solidez de nuestra metodología con los estudios reportados previamente por otros autores.

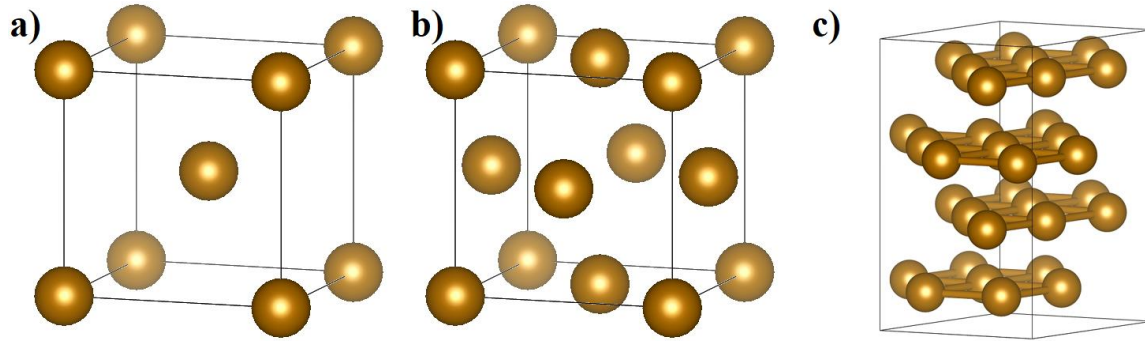


Figura 3.1. Fases estructurales del Fe a) Cubico centrado en el cuerpo (BCC), b) Cubico centrado en las caras y c) Hexagonal compacta (HCP)

La Figura (3.2) muestra las curvas de energía total como una función del volumen para cada una de las tres fases estructurales del Fe y ajustadas a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden (Ecuación 3.1) [32].

$$E = E(V_0) + \frac{K_0 V}{K_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{K_0' - 1} + 1 \right] - \frac{K_0 V}{K_0' - 1} \quad (3.1)$$

Donde $E(V_0)$ es la energía total a volumen de equilibrio, K_0 es el módulo de volumen, K_0' es la derivada del módulo de volumen con respecto a la presión y V_0 es el volumen

de equilibrio de la celda. Los parámetros estructurales por átomo de las fases BCC, HCP, y FCC del Fe se muestran en la Tabla (3.1).

Los resultados mostrados en la Figura (3.2) revelan que la fase más estable calculada en condiciones de $P = 0$ GPa y $T = 0$ K es la Fe BCC-FM con un valor de energía mínima de -8,28 eV.

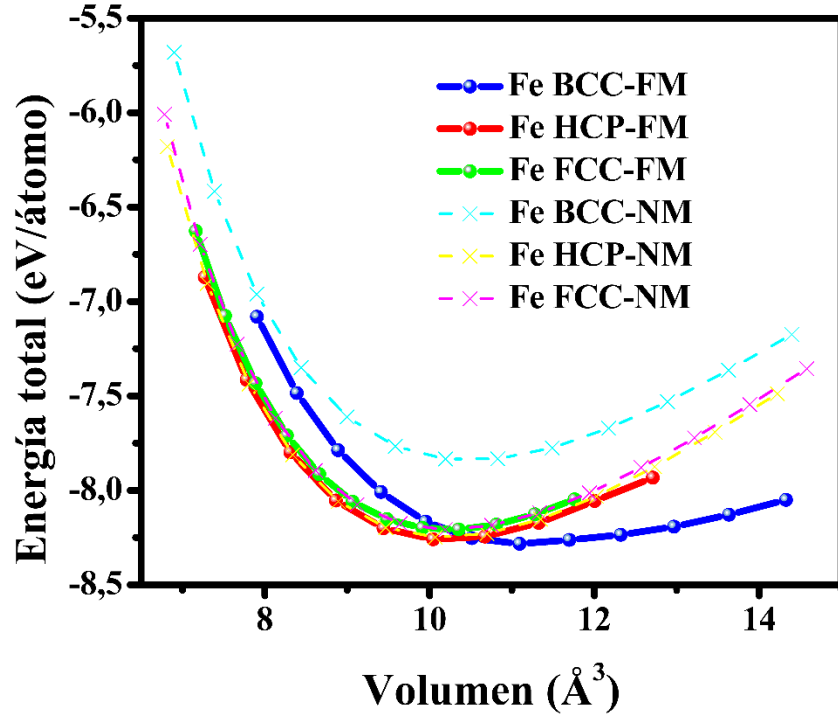


Figura 3.2. Energía total en función del volumen para las tres estructuras del Fe en sus estados Ferromagnéticos (FM) y no magnéticos (NM) a 0 K. Las curvas corresponden a un ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden.

También se observa que la curva correspondiente a la fase más estable, Fe BCC, se cruza con la curva de la estructura Fe HCP, de menor volumen de equilibrio, lo que sugiere que puede existir una transición de fase del Fe tipo BCC al Fe tipo HCP, esta transición se corrobora en el diagrama de fase reportado por Tateno *et al.* [17], mostrado en la Figura (1.3) del capítulo 1, en el que se observa que a condiciones

ambientales, el Fe adopta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), que se transforma con la temperatura (~ 1200 K) a una fase cúbica centrada en la cara (FCC) y con la presión (~ 15 GPa) se transforma en una fase hexagonal compacta (HCP). Nuestros resultados revelan que la transición de fase presenta una reducción del 4,48% del volumen, cuando pasa de $10,51 \text{ \AA}^3$ en la fase BCC a $10,04 \text{ \AA}^3$ en la fase HCP. Para la estructura del Fe tipo HCP, se encontró el valor $c/a = 1,58$ en la región de presión cero, que concuerda con el valor calculado teóricamente por Zeng *et al.* [34] utilizando ondas planas aumentadas lineales (LAPW-GGA) y está en buen acuerdo con el valor experimental reportado por Jephcoat *et al.* [54]. Los valores V_0 calculados en este trabajo concuerdan con algunos estudios experimentales, con una diferencia del 2,9% para la estructura de tipo BCC-FM, 8,2% para la tipo HCP-FM y 15,4% para la tipo FCC-FM [54-56] y una diferencia con algunos estudios teóricos reportados [26, 34] del 0,69%; 0,0% y 14,3% para las estructuras de tipo BCC, HCP y FCC respectivamente en sus estados ferromagnéticos (FM).

Tabla 3.1. Propiedades de las estructuras cristalinas BCC, FCC y HCP de Fe a $T=0$ K.

		$V_0(\text{\AA}^3)$	$K_0(\text{GPa})$	K'_0	$E_0(\text{eV})$	Método	Referencia
BCC	FM	11,43	159	4,90	-8,28	DFT	Este estudio
	NM	10,64	235	4,00	-7,83	DFT	Este estudio
	FM	11,51	178	4,80		DFT	[26]
	FM	11,78	172	5,00		Experimental	[54]
HCP	FM	10,25	264	4,36	-8,25	DFT	Este estudio
	NM	10,34	251	4,07	-8.24	DFT	Este estudio
	FM	10,25	287	4,50		DFT	[26]
	FM	11,17	164	5,35		Experimental	[55]
FCC	FM	10,23	315	3,54	-8,21	DFT	Este estudio
	NM	10,54	280	3,41	-8.21	DFT	Este estudio
	FM	11,93	195	5,83		DFT	[34]
	NM	11,29				Experimental	[56]

Los parámetros estructurales del Fe tipo FCC son los que presentan mayor discrepancia con los estudios experimentales, esto se puede entender a partir del hecho

de que el Fe FCC-FM calculado no tiene significado físico directo a condiciones ambientales y no se puede comparar con la fase no magnética observada experimentalmente [56].

Nuestros resultados muestran que el módulo de volumen de la fase HCP aumenta significativamente respecto al módulo de volumen de la fase BCC, lo que indica mayor rigidez en esta fase.

De manera general se puede decir que las fases ferromagnéticas del Fe a 0 GPa son energéticamente más estables y poseen un volumen mayor que aquel dado por las no-magnéticas. En realidad, uno de los efectos de la magnetización es incrementar el volumen de la estructura sólida precisamente debido al estado de campo magnético débil en que se encuentran los electrones que forman los enlaces Fe-Fe en esta estructura. El efecto de la presión en la magnetización puede ser evidenciado en la Figura (3.3) donde se observa como a medida que aumenta la presión, la magnetización decrece en todas las estructuras. Observamos que la fase del Fe HCP considerada débilmente magnética a 0 GPa según algunos resultados experimentales [19, 57], colapsa rápidamente de $0,8 \mu_B/\text{átomo}$ a $0 \mu_B/\text{átomo}$, mientras, que la fase del Fe BCC disminuye gradualmente su magnetización hasta un valor de $0,4 \mu_B$ a 350GPa; esta pérdida de la magnetización se presenta debido a que el aumento de la presión causa que los orbitales se superpongan y se vayan apareando electrones que inicialmente se encontraban desapareados, además, por el principio de exclusión de Pauli los spines se invierten, dando como resultado un momento magnético total igual a cero. Este efecto conlleva a decir que los efectos magnéticos en el caso de sistemas con Fe a altas presiones son despreciables y por lo tanto no es necesario tener en cuenta los efectos magnéticos en cálculos a las presiones de interés para el núcleo terrestre. Sin embargo, es importante resaltar que esto no sucede para todas las fases y que hay algunas como FCC donde no se presenta comportamiento magnético en el rango de presiones estudiadas en este trabajo.

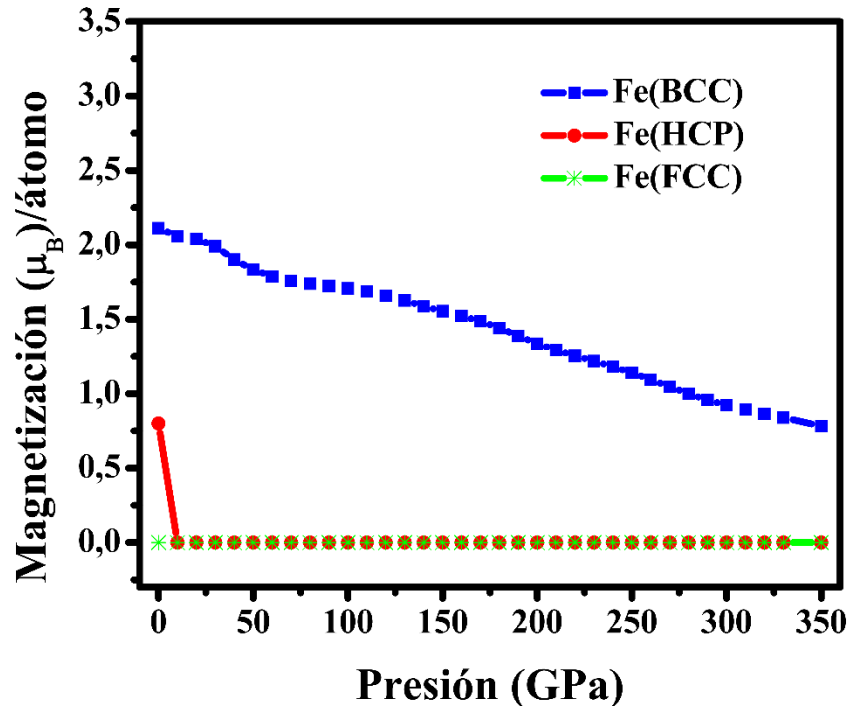


Figura 3.3. Magnetización como una función de la presión para las fases BCC y HCP a 0 K

Para entender el efecto de la presión en la estabilidad de estas fases se calculó la entalpía en función de la presión y de esta se obtuvo la presión de transición a temperatura cero entre las fases HCP y BCC. El aumento en la diferencia de entalpía entre el Fe BCC y el Fe HCP mostrada en la Figura (3.4), evidencia que la entalpía del Fe HCP se hace cada vez más baja con el incremento de la presión, lo que confirma que el Fe HCP es la estructura más estable bajo presión. La presión de transición a 0 K se encuentra en un rango de presión mayor de 0 GPa y menor de 25 GPa que concuerda con el rango reportado Tateno *et al.* [17], en el diagrama de fase mostrado en la Figura (1.3) del capítulo 1.

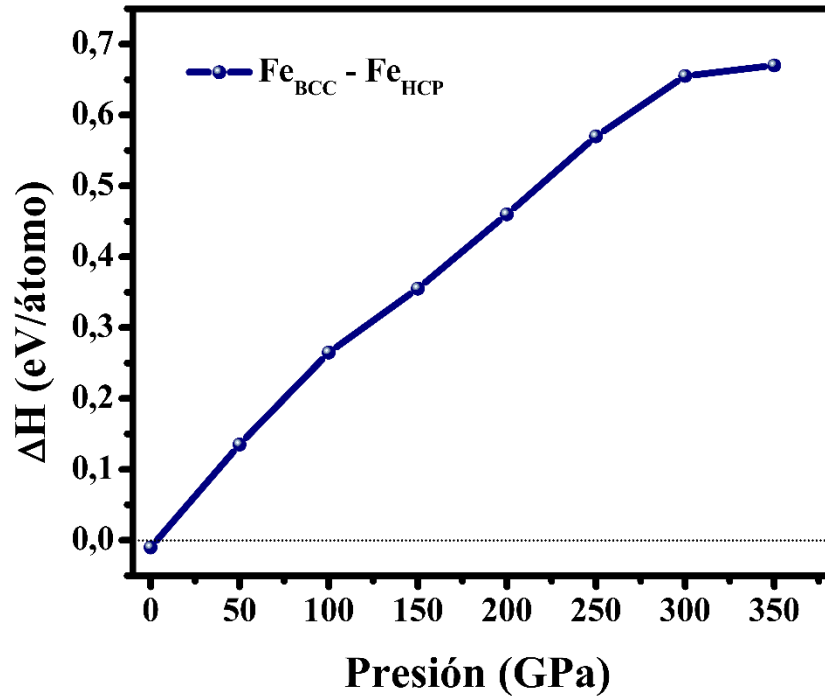


Figura 3.4. Diferencia de Entalpía de las fases del Fe BCC y HCP a 0 K.

Dado que hemos confirmado que existe una transición de fase del Fe BCC al Fe HCP, ahora estamos interesados en ver cómo es la estabilidad de estas estructuras bajo efectos térmicos, para eso calculamos las frecuencias vibracionales de las fases BCC y HCP.

3.2.2. Estabilidad dinámica del Fe

La Figura (3.5) muestra los espectros de dispersión en un rango de presión de 0 GPa a 350 GPa de las fases BCC y HCP del Fe no magnético respectivamente, donde encontramos que la presión tiene un efecto significativo sobre la estabilidad dinámica de las estructuras como se ha reportado previamente [49]. En la Figura (3.5a), el Fe BCC se muestra dinámicamente estable desde 0GPa hasta 100 GPa, sin embargo, la presencia de modos normales muy suaves a partir de los 150 GPa hace que la estructura sea bastante inestable.

Aunque hemos encontrado que la fase del Fe BCC no es dinámicamente estable a presiones del núcleo terrestre, es posible que la adición de elementos ligeros pueda estabilizar esta estructura como veremos en el capítulo siguiente y por lo tanto, aleaciones de tipo BCC no se pueden descartar como candidatos a estar presente en el núcleo interno.

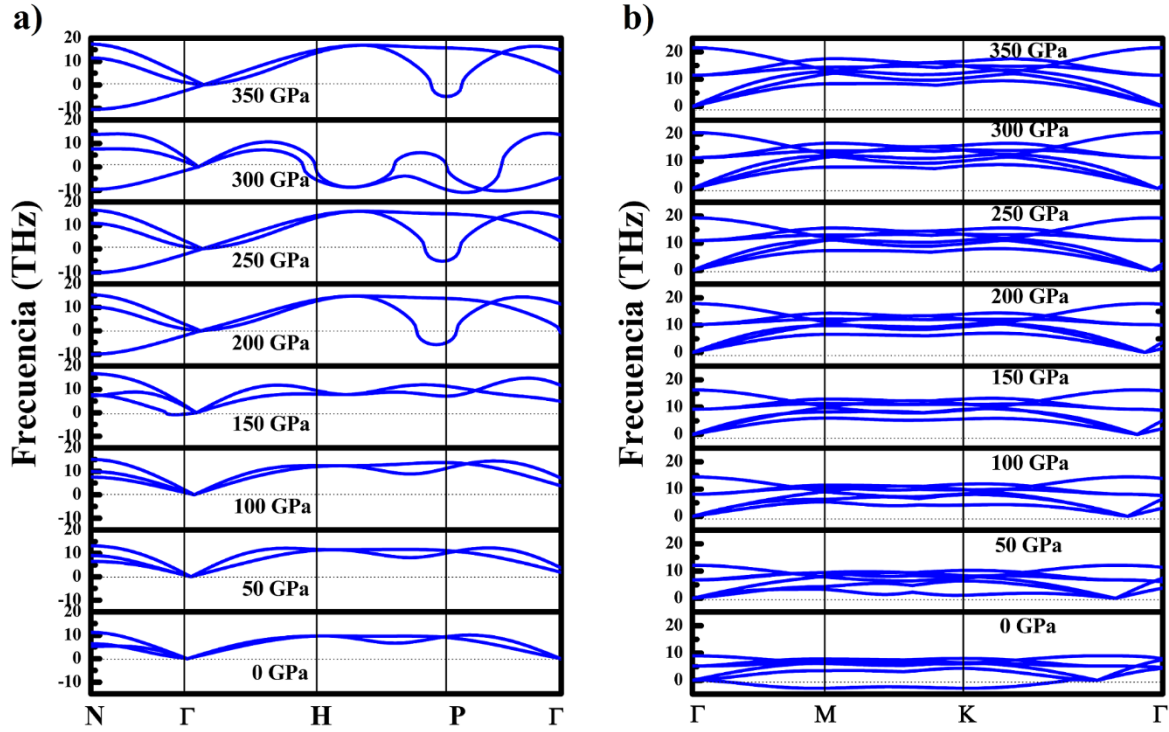


Figura 3.5. Dispersión de frecuencias para el Fe a) BCC y b) HCP a diferentes presiones (0GPa a 350 GPa).

La Figura (3.5b) muestra las curvas de dispersiones para el Fe HCP a diferentes presiones, en la que se observa que a 0 GPa aparecen frecuencias imaginarias a lo largo de las direcciones Γ -M, M-K y K- Γ lo que indica la inestabilidad dinámica de esta estructura, no obstante, a partir de 50GPa, el Fe HCP presenta frecuencias vibracionales reales, lo que significa que empieza a convertirse en una estructura dinámicamente estable, esto implica que a condiciones de presión del núcleo la fase estructural del Fe que puede estar presente es la HCP [25]. Nuestros datos de

dispersión vibracional coinciden con estudios teóricos que han predicho la estabilidad dinámica de esta estructura a presiones del núcleo terrestre [49, 50].

3.2.3. Propiedades estructurales y ecuación de estado del Fe_3S

Como se mencionó anteriormente, desde el punto de vista de la estructura del núcleo interno terrestre, el Fe_3S es una de las estructuras que podrían estar presentes en un tipo de núcleo policristalino formado por varios tipos de estructuras conteniendo Fe y S.

Para estudiar las propiedades termodinámicas y complementar los resultados experimentales hasta ahora desarrollados que en su mayoría han sido llevado a cabo a condiciones de temperatura ambiente, muy lejos de las condiciones reales del núcleo interno; realizaremos un análisis estructural de las posibles fases del Fe_3S para determinar cuál de ellas tiene la mayor probabilidad de estar presente en condiciones de presión y temperatura del núcleo interno. La Figura (3.6) muestra los modelos de las estructuras más comunes del Fe_3S , uno de estructura tetragonal de tipo Fe_3P con grupo espacial $I\bar{4}$ estudiada recientemente por Mory *et al.* [12] y otro de estructura cubica centrada en las caras de tipo AuCu_3 con grupo espacial $pm\bar{3}m$ predicha computacionalmente por Sherman *et al.* [35].

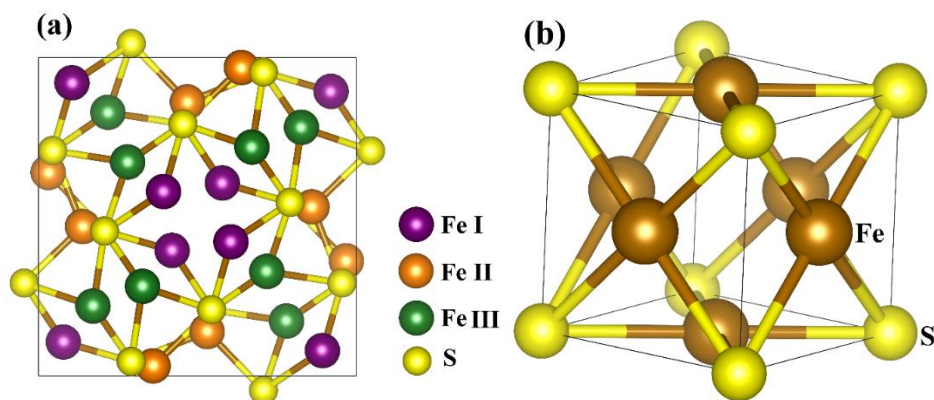


Figura 3.6. Modelos de las estructuras del Fe_3S . (a) $I\bar{4}$, estructura Tetragonal;
(b) $Pm\bar{3}m$, estructura Cubica Centrada en las Caras.

La estructura $I\bar{4}$ tiene 3 tipos de Fe en estados de oxidación diferentes, estos estados de oxidación corresponden al número de electrones que deben ser cedidos para que el Fe cumpla la ley del octeto. En este caso se presentan los estados de oxidación +1 +2 y +3 del Fe que equivalen al FeI, FeII y FeIII, respectivamente.

En la Figura (3.7) se muestra la relación entre el volumen vs Energía total para las fases Tetragonal y cubica centrada en las caras del Fe_3S . Nuestros resultados muestran que la fase tetragonal es más estable a condiciones de altas presiones que a bajas presiones. Adicionalmente, las fases magnéticas son favorecidas a bajas presiones en comparación con altas presiones donde se podría esperar que los efectos magnéticos sean despreciables si este material sigue el mismo comportamiento ya evidenciado para el Fe.

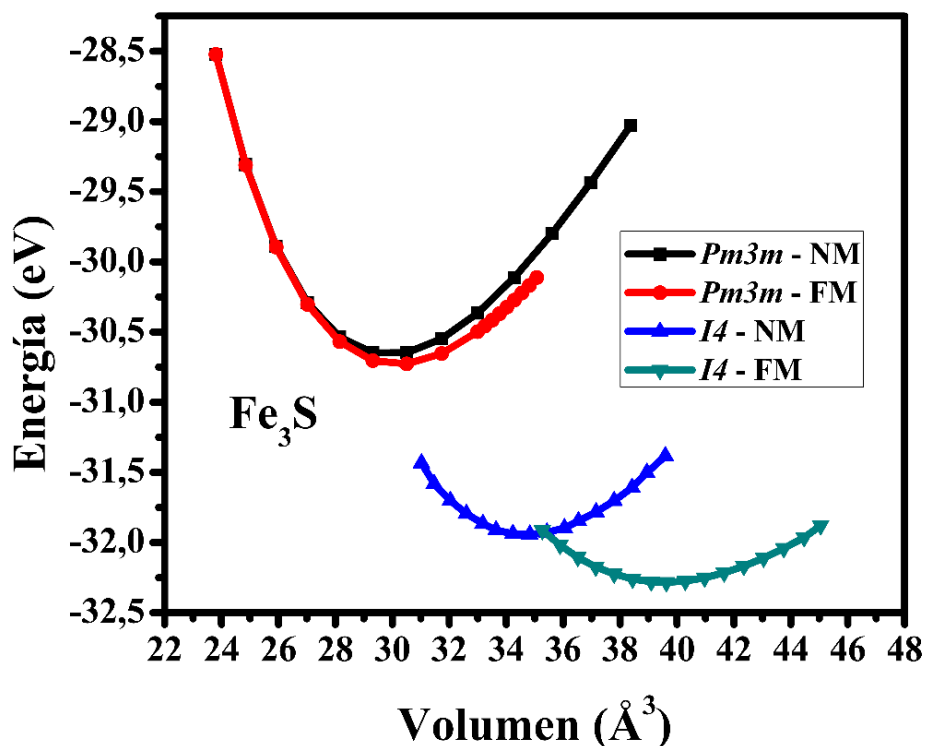


Figura 3.7. Curvas de Energía vs Volumen para los estados magnéticos y no magnéticos de las estructuras del Fe_3S Tetragonal con grupo espacial $I\bar{4}$ y cubica centrada en las caras con grupo espacial $Pm\bar{3}m$ a 0 K. Las curvas energía-volumen están ajustadas a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden.

Hemos ajustado nuestros resultados a la ecuación (3.1) antes mencionada cuyos valores están reportados en la Tabla (3.2). Es importante resaltar que los valores experimentales han sido obtenidos a temperatura ambiente y es de esperar cierta discrepancia con nuestros valores obtenidos a temperatura de 0 K, por lo que es necesario corregir por la expansión térmica. Nuestros resultados tienen una discrepancia de 1% y 9% para el volumen de equilibrio y el módulo de volumen respectivamente en comparación con los resultados experimentales informados por [13, 15, 25, 51]. Sin embargo, existe un buen acuerdo sobre el valor de la primera derivada del módulo de volumen, y en general, sobre las líneas del rendimiento de los funcionales de GGA en metales y aleaciones de hierro [58, 59].

Tabla 3.2. Parámetros para la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para el Fe₃S. Los valores de V_0 y K_0 de este estudio reportados en esta tabla corresponden a la fase ferromagnética del Fe₃S a una presión de 0 GPa.

Material Fe ₃ S	$V_0(\text{\AA}^3)$	$K_0(\text{GPa})$	K'_0	Método	Reference
	377.0	170	2,6	Exp	[25]
	377.0	156	3,8	Exp	[51]
	376.8	167	2,5	Exp	[14]
	377.8	122		Exp	[15]
NM	338.3	250	4,6	DFT	[36]
NM	317.4	332	4,8	DFT	Este estudio
FM	336.0	207	3.8	DFT	Este estudio

También se puede observar que la fase tetragonal es más estable en todo el rango de volúmenes seleccionados y ésta presenta una transición del estado ferromagnético, al estado no magnético de esta misma estructura como se muestra en la Figura (3.7).

Los momentos magnéticos de los átomos de hierro no equivalentes de la fase tetragonal del Fe₃S a 0 GPa y 0 K son 0,57 μ_B , 1,14 μ_B y 1,86 μ_B para el FeIII, FeII y FeI, respectivamente como se aprecia en la Figura (3.8) Estos valores son consistentes

con los resultados experimentales reportados por [60] usando la técnica de espectroscopía de sincrotrón Mössbauer (SMS).

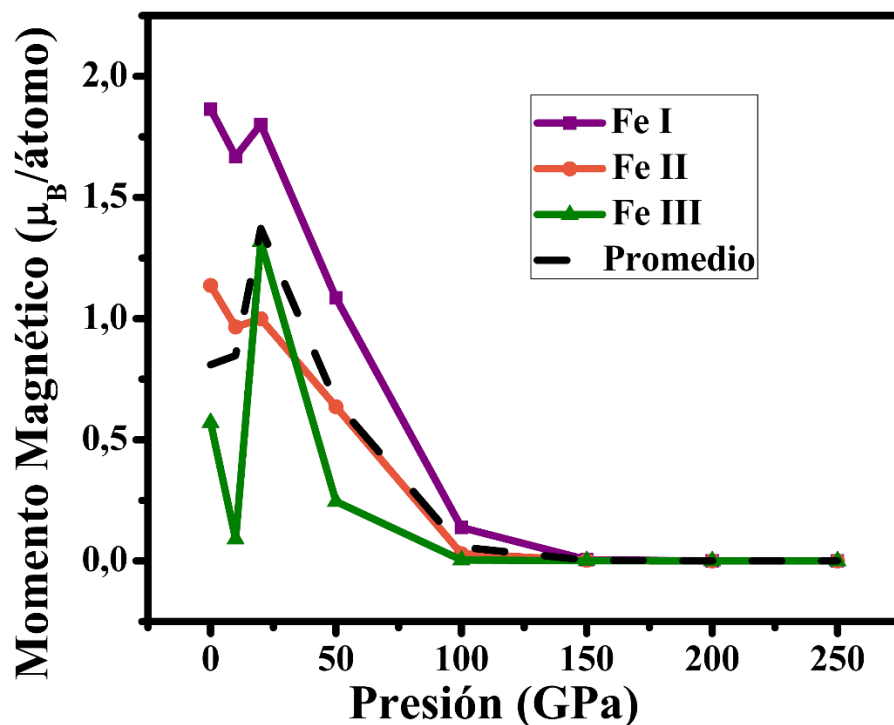


Figura 3.8. Momentos magnéticos de los átomos de hierro no equivalentes la estructura de Fe_3S a diferentes presiones.

Nuestros resultados muestran un colapso magnético para una presión entre 25 y 75 GPa, donde el momento magnético promedio disminuye de $1.4 \mu_B$ a un valor promedio de $0.7 \mu_B$. Estos resultados están de acuerdo con los resultados experimentales de Lin *et al.* [60], donde se informa un colapso en la magnetización alrededor de 25 GPa. Este efecto ha sido observado anteriormente en el caso de Fe_3C y Fe_3P cuya transición magnética ha sido predicha a una presión más alta que las observaciones experimentales [61-64].

La diferencia en el colapso de la magnetización reportado por Lin [60] a 25 GPa aproximadamente y el presentado en este estudio alrededor de los 50 GPa está asociado al hecho de que en este resultado solo se tiene en cuenta el efecto de la

presión y no el de la temperatura y este último también influye en el comportamiento magnético de los materiales, debido a que los movimientos térmicos atómicos contrarrestan las fuerzas de acoplamiento entre los dipolos atómicos adyacentes, produciendo desalineamiento de los momentos magnéticos y por tanto una pérdida de la magnetización como ha sido sugerido por Callister [65] y mostrado mediante cálculos de quantum Monte Carlo para Fe-BCC por Shan *et al.* [18].

Una de las propiedades más importantes de materiales a condiciones extremas es su ecuación de estado, precisamente porque esta puede ser medida y de la cual se puede extraer cualquier respuesta del material a efectos de presión y temperatura. En este trabajo se calcula por primera vez usando métodos *ab initio* la ecuación de estado $V(P)$ para varias isothermas. Adicionalmente nuestros resultados permiten complementar aquellos dados experimentalmente.

La Figura (3.9) muestra la relación entre el volumen y la presión para la fase más estable de Fe_3S que corresponde a la estructura tetragonal. Para tener en cuenta los efectos magnéticos a bajas presiones, la curva se ha realizado utilizando cálculos con y sin polarización de spin. Los volúmenes de la curva azul correspondientes a la fase ferromagnética, empiezan a coincidir con los volúmenes de curva roja (fase no magnética) a medida que la presión aumenta dado a que como fue mencionado, la estructura experimenta un colapso magnético a partir de presiones superiores de los 50 GPa y por tanto los cálculos para la fase ferromagnética como para la no magnética deberían acercarse a medida que aumenta la presión. La curva muestra un comportamiento asintótico ligeramente diferente en comparación con los resultados experimentales, principalmente debido a las limitaciones de DFT para tratar fases que contienen Fe, sin embargo, es importante resaltar que nuestros resultados están aun dentro de las barras de error representadas por estos resultados. Adicionalmente, cabe notar que muchos de los valores reportados experimentalmente son confiables a presiones mayores de 25GPa dado que por debajo de esta presión el Fe_3S no es estable y cualquier medición resulta imposible [66]. Este último resultado está en línea con la estabilidad reportada en este trabajo para el Fe_3S .

Vemos que, si no tenemos en cuenta la expansión térmica en los valores de volumen a lo largo de la curva de compresión del Fe_3S , la discrepancia de nuestros resultados con los valores experimentales es significativa ya que se presenta una diferencia de volumen con respecto al valor experimental del 10,7% a una presión de 0 GPa y una diferencia mucho mayor a presiones más altas. Teniendo en cuenta que los experimentos han sido realizados en un rango de temperatura entre los 300 K fue necesario hacer correcciones para encontrar el coeficiente de expansión térmica y corregir la ecuación de estado teniendo en cuenta este coeficiente.

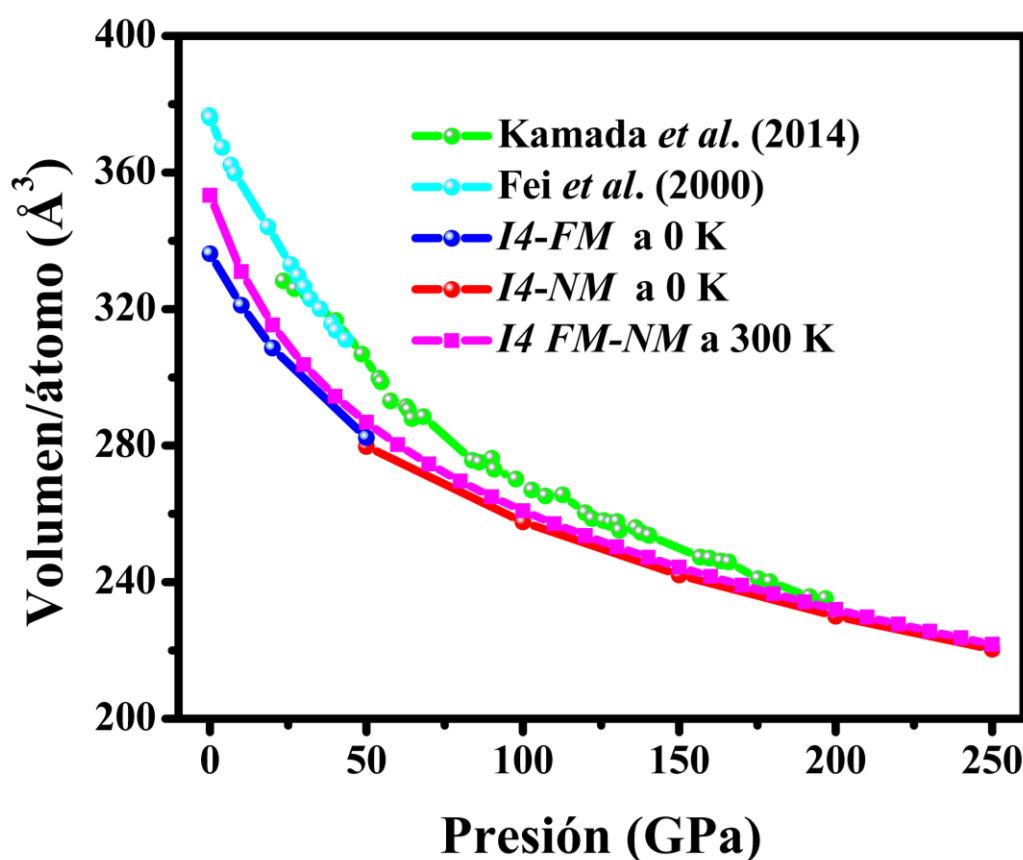


Figura 3.9. Comparación teórica y experimental [15, 25] de la ecuación de estado de la estructura *I4* del Fe_3S . La curva azul y roja no incluye corrección termodinámica.

Al considerar la corrección termodinámica la diferencia en el volumen se reduce hasta un 6,2% a 0 GPa para $T = 300$ K y consecuentemente a presiones mayores también

se disminuye. Por lo que podemos evidenciar que la expansión térmica tiene una importancia teórica y experimental para predecir la ecuación estado termodinámica. Los resultados del ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden a los datos de compresión presentados en la Figura (3.9), confirman que los datos de compresión de Fe_3S están descritos adecuadamente por la ecuación de estado, sin embargo, existe una leve diferencia entre los datos de compresión reportadas por Fei *et al.* y Kamada *et al.* [15, 25] con los reportados en este estudio y es posible que sea debido a que Fei *et al.* [25] fue el único que realizó trabajos a baja presión y los posteriores estudios experimentales toman el valor de V_0 que obtuvo Fei *et al.* [25] para hallar K y K' , es decir, que de por sí asumen un parámetro inicial establecido. En la Tabla (3.2) mostramos los resultados de los parámetros de la ecuación de Birch-Murnaghan de 3er orden y vemos que nuestros datos son comparables con los algunos resultados obtenidos experimentalmente [14,15,25,51] y los obtenidos computacionalmente [36]. En la Figura (3.10) se muestra la relación c/a como una función de la presión a una temperatura de 0K.

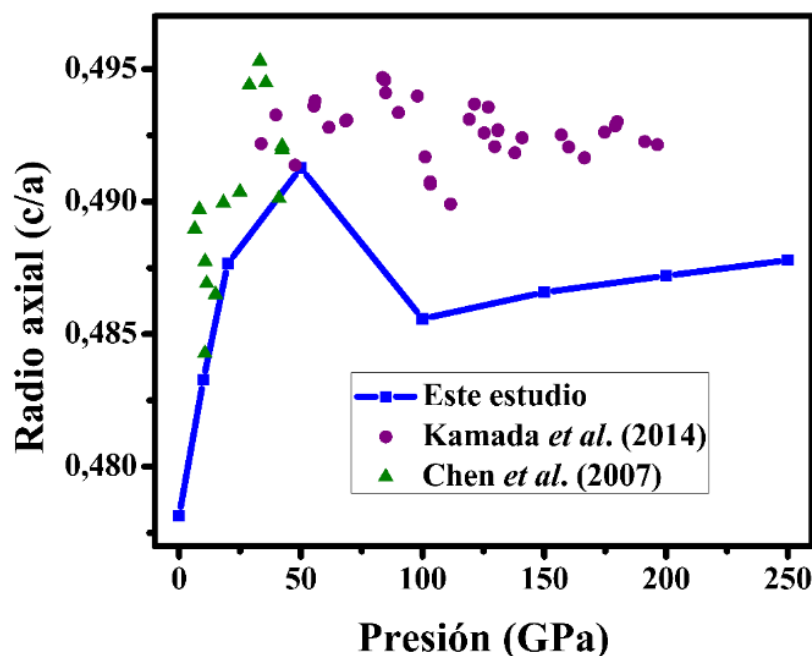


Figura 3.10. Radio axial como función de la presión de la estructura Fe_3S .

Se observó una discontinuidad en la relación c/a entre los 50 GPa y 100 GPa, cuyo rango coincide con el de la transición magnética del Fe_3S mostrado en la Figura (3.8) y dicho cambio está asociado con la transición de spin alto a bajo del Fe_3S , como lo informa en su estudio experimental [14]. Cuando hay magnetización el parámetro c aumenta más que a , es decir, que la estructura no tiende a aumentar en todas las direcciones de manera igual. Una vez se pierde la magnetización, la variación del factor c/a disminuye, lo que indica que la estructura tiende a ser más simétrica bajo presión.

3.2.4. Estabilidad dinámica y propiedades térmicas del Fe_3S

Para entender la estabilidad de esta estructura, así como obtener propiedades termodinámicas de relevancia se calculó la estabilidad vibracional bajo excitación térmica.

Varios trabajos experimentales han informado que la fase $I\bar{4}$ sufre una descomposición a presiones superiores a 220 GPa y 3000 K [24, 25]. Aunque nosotros encontramos que esta fase es estable a presiones de hasta 250 GPa, es claro que la descomposición se produce porque la fase del Fe_3S y el Fe poseen una menor entalpía de formación como se verá en el próximo capítulo. Las dispersiones de la fase tetragonal del Fe_3S dentro de la aproximación armónica revela frecuencias imaginarias de dos de las ramas acústicas a 0 GPa a lo largo de las direcciones Γ -Z, Z-N y N-P, sin embargo, se encuentran frecuencias reales para todos los modos ópticos Figura (3.11).

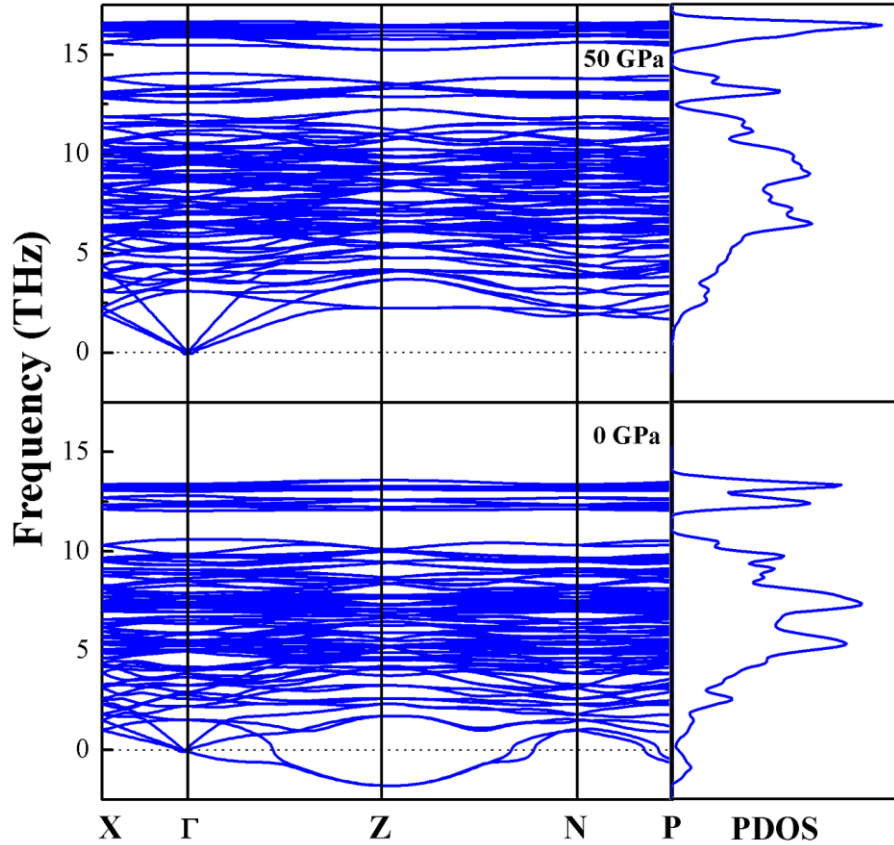


Figura 3.11. Dispersión de frecuencias vibracionales y densidad de estado calculada para la estructura Fe_3S a (0 y 50) GPa.

Al aumentar la presión externa de 0 a 50 GPa la ausencia de frecuencias imaginarias sugiere que la estructura se vuelve dinámicamente estable.

Como es de esperarse las frecuencias vibracionales aumentan cuando hay un incremento de la presión debido a que la frecuencia de oscilación de un átomo de la red, está asociada con las fuerzas que lo ligan a sus vecinos (constante de la fuerza) y su masa [67]. Por lo tanto, se esperaría que para la estructura del Fe_3S , la presión externa ejercida sobre los átomos disminuya la distancia entre los enlaces de la estructura y por tanto la constante de fuerza será mayor. Las características espectrales de PDOS del Fe_3S mostradas en la Figura (3.11) se cambian a energías más altas con el aumento de la presión tal como lo reporta Lin *et al.* [60].

Como el aumento en los valores de las frecuencias está relacionado con los cambios en la constante de fuerza de los enlaces Fe-Fe y Fe-S, en la Figura (3.12) presentamos, las constantes de fuerza a alta presión del Fe_3S junto con datos experimentales. los resultados calculados de las constantes de fuerza de los enlaces de hierro del Fe_3S informado en el presente estudio, están en buen acuerdo con los reportados por Lin *et al.* y Liu *et al.* [60, 68] derivados de la técnica de espectroscopia de dispersión de rayos X de resonancia nuclear inelástica (NRIXS) con barras de error de 95% intervalos de confianza.

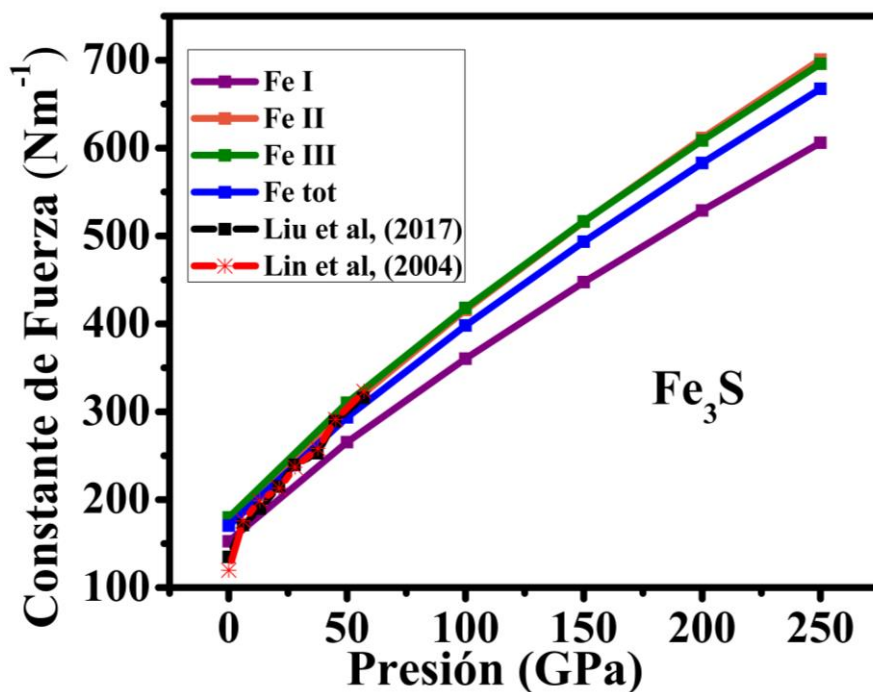


Figura 3.12. Constantes de fuerza de los enlaces de Fe en las aleaciones Fe_3S como una función de la presión

En la Tabla (3.3) hacemos una comparación de los valores de la constante de fuerza $\langle F \rangle$, el coeficiente de expansión térmica α y la entropía S reportados en este estudio, con los reportados experimentalmente [14, 60]. Nuestros cálculos teóricos respaldan la validez de nuestro enfoque computacional para el cálculo de $\langle F \rangle$ y S , En este estudio se presenta un valor de $2.04 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ a 50GPa que está en buen acuerdo con el

experimental reportado por Chen *et al.* [14] igual a $3.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. La dependencia en la temperatura de las propiedades termodinámicas tales como el coeficiente de expansión térmica α , y entropía del Fe_3S a diferentes valores de presiones se derivó a partir de la densidad de estados del fonón en una aproximación quasi-armonica.

Table 3. Constante de Fuerzas $\langle F \rangle$, Coeficiente de expansión térmica α y entropía S del Fe_3S

Fe_3S	Este estudio 300 K, 50 GPa	Experimental 300 K, 45,2 GPa	Referencia
$\langle F \rangle \text{ (N/m)}$	293,73	291,30	[60]
$\alpha \text{ (} 1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{)}$	2,04	3,00	[14]
$S \text{ (J/molK)}$	39,29	20,99	[60]

La Figura (3.13) presentan el efecto de la temperatura y presión sobre el coeficiente de expansión térmica α . La Figura (3.13a) revela que, a una presión dada, el coeficiente de expansión térmica aumenta exponencialmente hasta 300 K y por encima de esto, se acerca gradualmente a un valor casi constante.

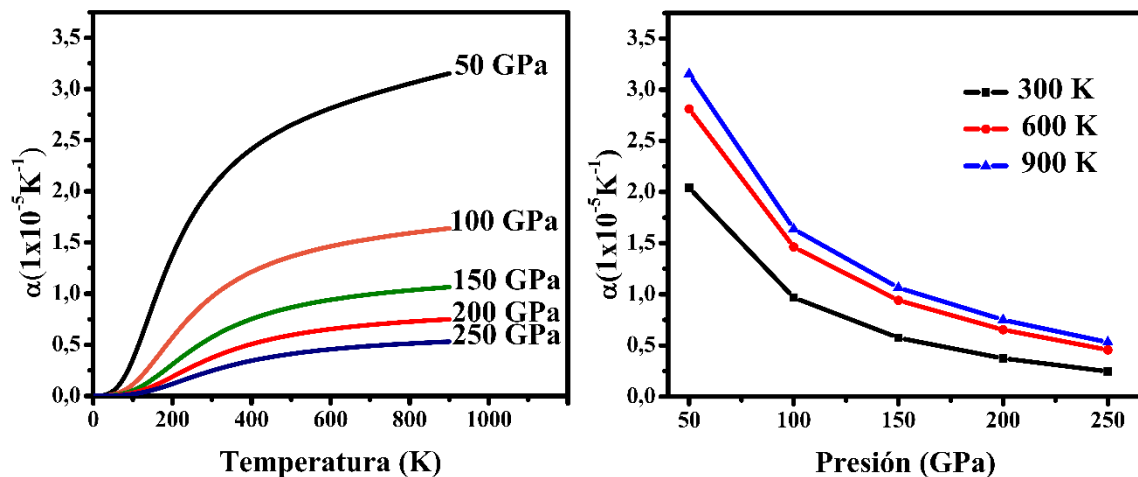


Figura 3.13. Coeficiente de expansión térmica del Fe_3S como una función de la presión y de la temperatura.

Como la presión aumenta, el aumento de α con la temperatura disminuye, especialmente a altas temperaturas; la expansión térmica pequeña observada en el Fe_3S a alta presión indica que, debido al alto grado de compresión, los enlaces intramoleculares no contribuyen a la variación del volumen provocada por la temperatura. La Figura (3.13b) revela que el coeficiente de expansión térmica a una temperatura dada decrece con el aumento de la presión, por ejemplo, de $1.38 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ en 50 GPa, a $1.04 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ en 100 GPa, este cambio progresivo en el coeficiente de expansión térmica ya ha sido observado experimentalmente [69] y puede ser explicado debido a que la expansión térmica generalmente disminuye con el aumento de energía de enlace.

Nótese que la diferencia del coeficiente de expansión térmica α cada 300 K es mucho menor a temperaturas altas en comparación con la de bajas temperaturas, lo que significa que la dependencia en la temperatura de α es muy pequeño a altas temperaturas.

CAPÍTULO 4

ESTABILIDAD DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE Fe_xS_{1-x} Y SUS IMPLICACIONES EN LA COMPOSICIÓN DEL NÚCLEO TERRESTRE

Hasta ahora se ha hablado de la posibilidad de tener un núcleo rico en hierro y se han estudiado las posibles fases cristalinas que pueden ser estables a estas condiciones de presión y temperatura. Sin embargo, como ha sido advertido varias veces a lo largo de esta tesis la inclusión de elementos livianos es la responsable de las diferencias sísmicas entre un núcleo formado en su totalidad por Fe y aquel con una pequeña composición de S (menor del 14%). En teoría, varios autores han hablado de la posibilidad de tener un núcleo policristalino compuesto por construcciones de Fe HCP puro y algunas aleaciones de FeS [12, 13, 70]. Determinar cuál es la concentración de azufre que está presente en el núcleo de la tierra ha sido el principal interés de muchos estudios tanto teóricos como experimentales [2, 10, 11], dado que no es claro el porcentaje de S que puede estar presente en el núcleo. Adicionalmente, algunos trabajos como los reportados por Ono *et al.* [71], dan cuenta de la estabilización de fases como la Fe BCC cuando átomos de azufre son incorporados. En este capítulo se realizará un estudio sistemático de todas las posibles composiciones de S entre un rango de 3.7 a 89.6 wt % y se estudiará la velocidad de estas aleaciones como una función de la presión y la temperatura para poder determinar el porcentaje de las soluciones de FeS.

4.1. Detalles computacionales

Los parámetros de cálculo tales como pseudopotenciales, energía de intercambio y correlación, energía de corte y configuración electrónica para el Fe y el S corresponde a los mismos discutidos en el capítulo 3. En este caso la zona de Brillouin se integró

con una malla de puntos k de $(2 \times 2 \times 2)$ centrada en gamma para los cálculos de superceldas de $(2 \times 2 \times 2)$ (16 átomos) Fe_xS_{I-x} para estructuras de tipo BCC y HCP. Los cálculos se realizaron a una presión de 350 GPa correspondiente a aquella del núcleo interno terrestre. Es importante mencionar que los efectos magnéticos no fueron tenidos en cuenta en los cálculos de esta sección dado que es de esperarse que estas estructuras presenten el mismo comportamiento evidenciado por el Fe (HCP y BCC) y el Fe_3S . Es decir que existe un colapso en la magnetización a alta presión, o esta se hace muy pequeña como en el caso de Fe BCC (menos de $0,5\mu_B$) que para efectos de comparación puede considerarse como no magnéticos. Esta metodología sigue las líneas de trabajos similares realizados previamente por Ono *et al.* [71] para el estudio de la incorporación de átomos de Si en Fe BCC. Para efectos de tener concentraciones de interés y relevantes para comparar con información geofísica se relacionaron cálculos usando una supercelda $(2 \times 2 \times 2)$ de Fe tanto en estructura HCP como BCC con 16 átomos y se fueron sustituyendo gradualmente átomos de Fe por átomos de S (ver Figura 4.3). Se realizaron cálculos para las siguientes composiciones Fe_{16} , $Fe_{15}S_1$, $Fe_{14}S_2$, $Fe_{13}S_3$, $Fe_{12}S_4$, $Fe_{11}S_5$, $Fe_{10}S_6$, Fe_9S_7 , Fe_8S_8 , Fe_7S_9 , Fe_4S_{12} , Fe_3S_{13} , Fe_2S_{14} , Fe_1S_{15} y S_{16} , donde los subíndices indican la cantidad de átomos en la supercelda. Estas composiciones van desde un 3.7 wt % de S (wt % es el porcentaje en peso) hasta un 89.6 wt %. Las configuraciones $Fe_{15}S_1$, $Fe_{14}S_2$, $Fe_{13}S_3$ corresponden a aleaciones con 3.7 wt %, 7.6 wt % y 11.70 wt % de S. Estas configuraciones corresponden a aquellas con menor concentración de S que son las concentraciones de mayor interés, dado que experimentalmente se sugiere que el porcentaje de S presente en el núcleo interno debería ser menor del 14 wt% [16], para coincidir con datos sísmicos [72, 73]. También se estudió la sustitución ordenada de átomos de S de las composiciones $Fe_{12}S_4$, Fe_8S_8 y Fe_4S_{12} , debido a que permiten conservar la simetría cúbica o tetragonal en la estructura BCC y la simetría hexagonal en la estructura HCP [4]. Las estructuras de Fe_4S_{12} se construyeron a partir del $Fe_{12}S_4$ mediante la sustitución de todos los átomos S por átomos Fe, al igual que todos los átomos de S por átomos de Fe. Las estructuras Fe_8S_8 ordenadas se obtuvieron por

sustitución de un átomo en la celda unitaria de hierro por azufre (Figura 4.3b), esta estructura corresponde a la llamada estructura B2 o estructura de tipo CsCl. Para explorar mejor las concentraciones de S que experimentalmente, es decir, alcanzar concentraciones más pequeñas y relevantes para el contexto terrestre, se realizaron cálculos utilizando una supercelda de $(3 \times 3 \times 3)$ con 54 átomos, donde el énfasis ha estado dado en concentraciones de S menores de un 14 wt % y así mismo analizar las concentraciones de S como una función de la celda. Las composiciones estudiadas en esta nueva celda fueron: Fe_{54} , Fe_{51}S_3 , Fe_{49}S_5 , Fe_{48}S_6 , Fe_{46}S_8 y S_{54} que corresponde a las concentraciones de 3.3 wt %, 5.5 wt %, 6.7 wt % y 9.1 wt % respectivamente y composiciones de $\text{Fe}_{40}\text{S}_{14}$, $\text{Fe}_{27}\text{S}_{27}$ y $\text{Fe}_{14}\text{S}_{14}$ con 16.7 wt %, 36.5 wt %, y 62,7 wt % respectivamente, que corresponde a estructuras con sustitución ordenada de átomos de S. Para determinar la estabilidad de muchas de estas estructuras bajo efectos térmicos a 350 GPa se calcularon las curvas de dispersión vibracional con el software PHONOPY [53] utilizando el método de fonón congelado, que fue explicado en el capítulo 3.

4.2. Soluciones sólidas

Una solución sólida es una solución en estado sólido de uno o más solutos en un disolvente. El soluto puede incorporarse dentro de la estructura cristalina del disolvente mediante sustitución, reemplazando cada átomo del disolvente por un átomo del soluto o bien de forma intersticial, situando los átomos de soluto dentro del espacio que hay entre los átomos del disolvente [65]. La principal característica de las soluciones sólidas es el rompimiento de la simetría de la estructura cristalina original. El principio del modelamiento computacional de sistemas desordenados describe las propiedades de las estructuras basada en el promedio sobre un conjunto de configuraciones múltiples. Para la simulación de un sistema desordenado primero se definió el modelo estructural que fueron celdas de Fe puro con estructura cristalina

BCC y HCP. Otros parámetros que deben especificarse son las composiciones de interés y el número de especies que sustituyen.

Una vez establecidas estas variables, el número de configuraciones posibles se obtiene fácilmente a través de la combinatoria: en el caso de n sitios ocupados por R átomos, hay R^n configuraciones. Como este número crece extremadamente rápido con n , la exploración de la simetría se vuelve obligatoria para hacer factible la simulación de sistemas desordenados con técnicas *ab initio*.

El análisis de simetría permite reconocer equivalencias entre configuraciones; las configuraciones equivalentes de simetría son degeneradas, es decir, sus estructuras se pueden obtener una de la otra mediante la aplicación de operadores de simetría, y comparten la misma energía y propiedades. Los conjuntos de configuraciones equivalentes de simetría son mucho menos que el número total de configuraciones.

Para un modelo estructural dado, las propiedades del sistema están completamente definidas por las propiedades del conjunto de configuraciones equivalentes de simetría. Para caracterizar completamente el sistema, es suficiente determinar el número de configuraciones equivalentes. La caracterización del sistema desordenado se obtiene calculando las propiedades de estas configuraciones equivalentes.

Consideremos un modelo estructural simple, por ejemplo, una red cuadrada bidimensional que contiene 4 átomos en la celda unidad (ver Figura 4.1).

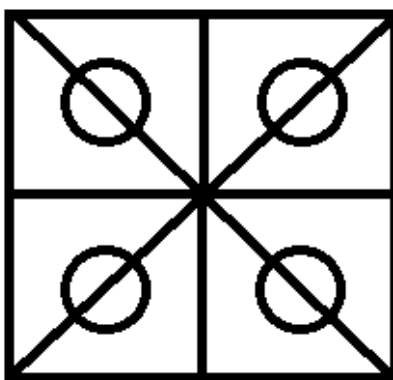


Figura 4.1. Red cuadrada 2D con 4 sitios atómicos. Los sitios atómicos son todos equivalentes por simetría.

Si intentamos encontrar todas las configuraciones correspondientes a 2 especies diferentes (2 azul y 2 rojo), el número total de configuraciones es 6, tal como se muestra en la Figura (4.2), sin tener en cuenta las relaciones de simetría.

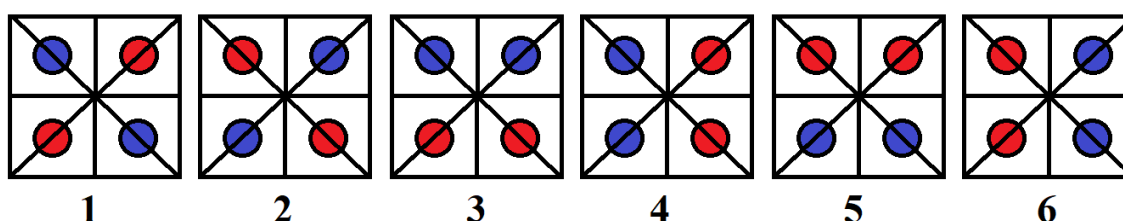


Figura 4.2. Representación de las distintas configuraciones para dos especies diferentes con una composición del 50%.

Sin embargo, tras la aplicación de las operaciones de simetría a la configuración inicial, se puede evidenciar que las primeras 2 configuraciones son equivalentes y las 4 últimas configuraciones también conforman otro grupo de configuraciones equivalentes. Esto implica que solo se obtienen 2 configuraciones diferentes, que forman un conjunto de configuraciones equivalentes.

De esta manera investigamos la sustitución aleatoria de átomos de azufre en las dos fases del hierro y mediante el uso de la componente para sistemas desordenados y soluciones sólidas implementado en CRYSTAL [74], se realizó un análisis de simetría de las configuraciones equivalentes para cada una de las concentraciones de interés. La Tabla (4.1) muestra el número total de configuraciones no equivalentes estudiadas para la fase HCP y BCC. En este caso se realizó un total de 652 cálculos de optimización geométrica *ab initio* correspondiente a las configuraciones independientes que existen para las 17 composiciones de esta celda y también se realizaron gran parte de las composiciones del Fe BCC de interés.

Si se quisiera utilizar este tratamiento de soluciones sólidas en la supercelda de 54 átomos, el problema se complica dado que estamos hablando de una celda con más del triple de átomos que la estudiada y por tanto se tendrían que realizar un número

exagerado de cálculos de optimización geométrica *ab initio* para todas las composiciones de interés.

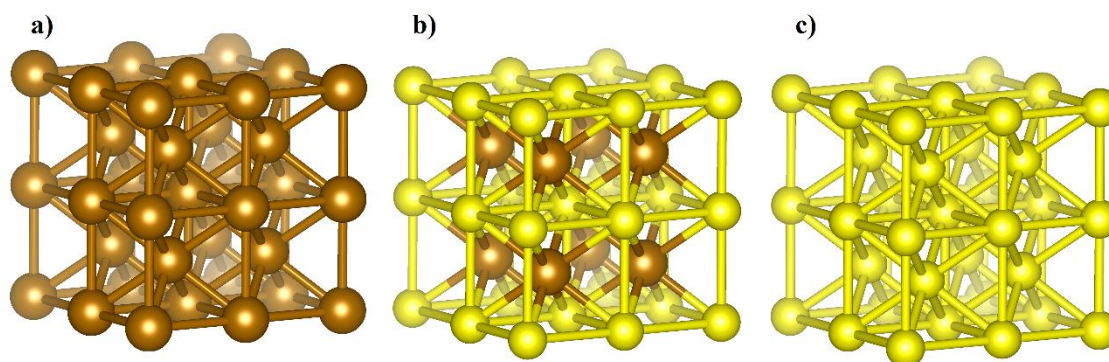


Figura 4.3. Soluciones sólidas de a) Fe puro b) Fe_8S_8 y c) Azufre Puro, con estructura BCC.

En la tabla (4.1) se puede ver que para el Fe HCP la composición que presenta menores operaciones de simetría corresponde al Fe_8S_8 debido a que presenta un mayor número de configuraciones. Este estudio de simetría nos permitió determinar las configuraciones con menor entalpía para cada composición (ver Figura 4.4).

Tabla 4.1. Número configuraciones independientes para las distintas composiciones de las soluciones de $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$ HCP y BCC.

Composición	N° de átomos de Fe	N° de configuraciones equivalentes	
		HCP	BCC
100,00	16	1	1
93,75	15	1	1
87,50	14	5	8
81,25	13	9	16
75,00	12	29	57
68,75	11	43	94
62,50	10	82	186
56,25	9	95	225
50,00	8	122	283
43,75	7	95	225
37,50	6	82	186
31,25	5	43	94
25,00	4	29	57
18,75	3	9	16
12,50	2	5	8
6,25	1	1	1
0,00	0	1	1

En la Figura (4.4) se muestra las entalpías para todo el conjunto de configuraciones equivalentes de las composiciones Fe_{14}S_2 , Fe_{13}S_3 , Fe_{12}S_4 y Fe_{11}S_5 con estructura HCP. Se puede ver que el número de configuraciones para cada una de estas composiciones aumenta a medida que se incrementa el número de átomos de azufre en la celda, lo que implica que la incorporación de átomos en la estructura afecta la simetría y por tanto se obtienen menores configuraciones equivalentes y mayores configuraciones diferentes. La configuración con menor entalpía para las composiciones Fe_{14}S_2 , Fe_{13}S_3 , Fe_{12}S_4 y Fe_{11}S_5 , corresponden a la configuración 4, 9, 28 y 6 respectivamente con valores de -0,93 eV; -0,64 eV; 0,40 eV y 0,61 eV. Estas dos últimas configuraciones se aprecian en la Figura (4.5).

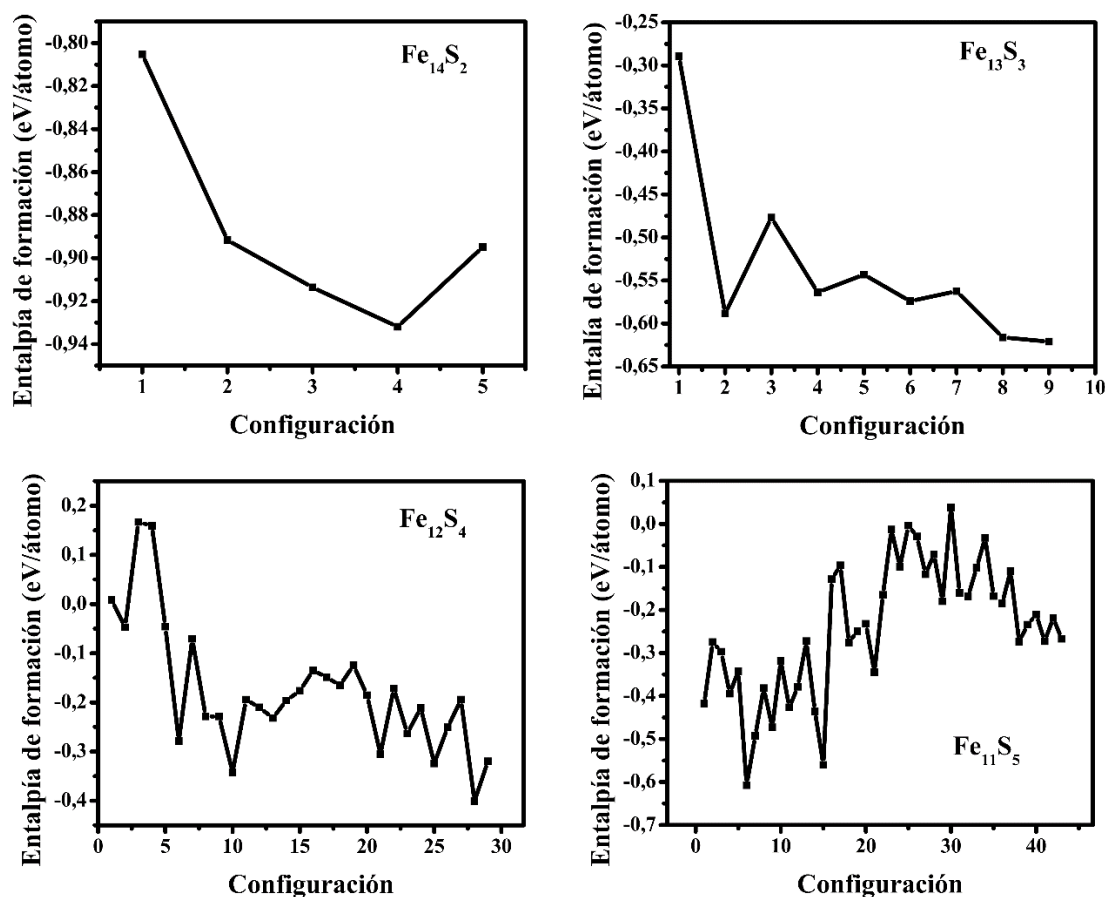


Figura 4.4. Entalpía de formación como una función de la configuración estructural de las aleaciones con estructura HCP del Fe_{14}S_2 , Fe_{13}S_3 , Fe_{12}S_4 y Fe_{11}S_5

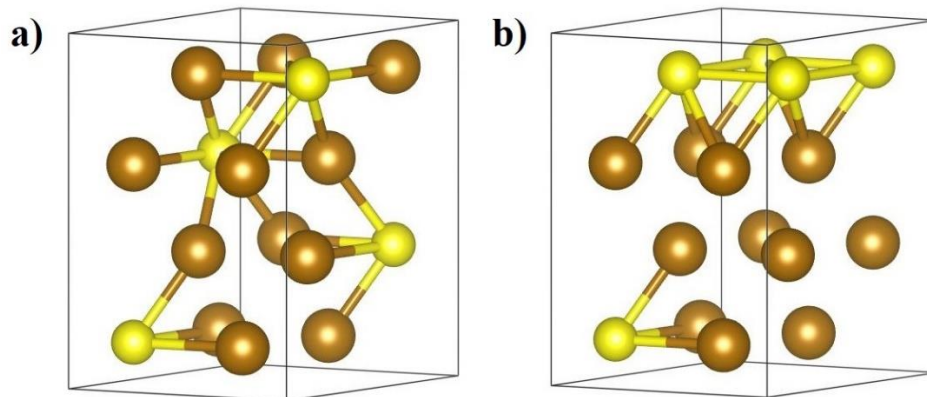


Figura 4.5. Configuraciones con entalpía más estable del Fe_{12}S_4 y Fe_{11}S_5

En la Tabla (4.2) se muestra los grupos espaciales de las soluciones sólidas $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$ a 350 GPa para diferentes concentraciones de S. El grupo espacial representan una descripción de la simetría del cristal, es decir, un grupo de simetría de una configuración en el espacio, generalmente en tres dimensiones [1]. Se observa que la sustitución de átomos de azufre por átomos de hierro afecta la simetría del Fe puro tanto para la fase BCC como para la HCP, ya que ambas celdas inician con simetría $\text{Im-}\bar{3}\text{m}$ y a medida que se va incorporando S esta se ve modificada.

Tabla 4.2. Simetría de las soluciones sólidas $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$ a 350 GPa

	Simetría Fe BCC	Simetría Fe HCP
Fe_{16}	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$	$\text{P}\bar{6}_3/\text{mmc}$
Fe_{15}S_1	$\text{P}\bar{6}\text{m}2$	$\text{P}\bar{6}\text{m}2$
Fe_{14}S_2	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$
Fe_{13}S_3	$\text{P}4/\text{mm}$	$\text{P}1$
Fe_{12}S_4	$\text{P}4/\text{mm}$	$\text{C}2/\text{m}$

Se observa como para las mismas concentraciones de Fe BCC y HCP afecta de manera diferente la simetría, por ejemplo, para la composición Fe_{13}S_3 el grupo espacial del Fe BCC es $\text{P}4/\text{mm}$ el cual presenta mayores operaciones de simetría que el grupo espacial

P1 para el Fe HCP lo que implica también mayores configuraciones (multiplicidad) para esta última estructura.

4.3. Entalpía de formación

Nuestro interés es entender la estabilidad las soluciones sólidas Fe_xS_{1-x} a condiciones del núcleo interno terrestre y con esto ser capaz de entender la composición del núcleo interno, así como los efectos de la distribución de S entre estas dos fases. De tal modo que nos concentramos en determinar el exceso de la entalpía ΔH_{exc} de dichas soluciones, la cual depende de la presión y cuya variación expresa la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno a $T = 0$ K. Para esto es necesario calcular la entalpía para cada configuración definida como:

$$H = U + PV. \quad (4.1)$$

El exceso de entalpía, H_{exc} para las soluciones sólidas Fe_xS_{1-x} se determinó de la siguiente manera:

$$\Delta H_{exc} = \frac{H_{tot}}{n_{cel}} - \frac{n_{Fe}H_{Fe}^{BCC}}{n_{cel}} - \frac{n_S H_S^{BCC}}{n_{cel}}, \quad (4.2)$$

donde H_{tot} es la entalpía de la solución solida Fe_xS_{1-x} , H_{Fe} y H_S es la entalpía por átomo del Fe y del S con estructura BCC respectivamente, n_{cel} es el número total de átomos en la celda, n_{Fe} y n_S es el número de átomos de Fe y S de la solución solida respectivamente.

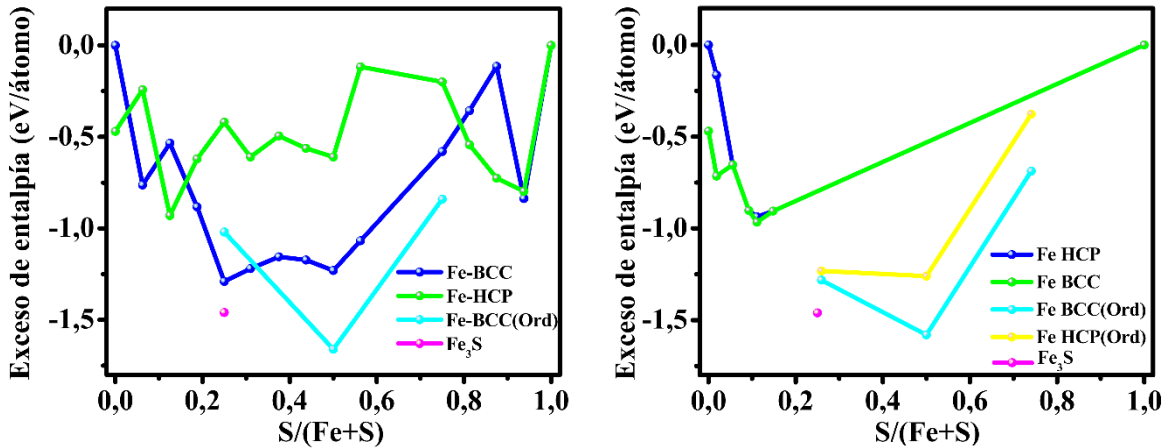


Figura 4.6. Dependencia del exceso de entalpía de soluciones sólidas estructuradas para BCC y con HCP a 350 GPa para una celda de a) 16 átomos y b) 54 átomos.

En la Figura (4.6a) se puede observar que al insertar sustitutivamente pequeñas concentraciones de S a alta presión en las fases BCC y HCP de Fe puro, la estabilidad se ve afectada dado que el Fe BCC puro que es inestable a alta presión, presenta una entalpía de exceso menor que el Fe HCP al remplazar 1 átomo de Fe por S. La comparación de las entalpías de las estructuras BCC y HCP concuerda con los resultados de Ono *et al.* [71], que muestra que la sustitución de Fe-S disminuye la entalpía del Fe BCC más rápido que el Fe-HCP. Se puede observar, que la sustitución de un átomo de Fe por azufre estabiliza la estructura BCC y desestabiliza la estructura HCP para una celda de 16 átomos (Figura 4.6a), lo que puede indicar que el núcleo interno terrestre puede tener una composición policristalina formado por Fe HCP Puro y soluciones sólidas de FeS en estructura BCC y con un bajo contenido de S. Para otras concentraciones mayores de S, la solución sólida de BCC se vuelve energéticamente más favorable que la solución solida HCP (Figura 4.6a). Vemos que las estructuras con mayor simetría que corresponden a las composiciones Fe_8S_8 , Fe_4S_{12} con 16 átomos presentan entalpías más bajas que las configuraciones con ordenamiento aleatorio de los átomos de azufre. La entalpía de la estructura Fe_8S_8 es la más baja de todas las configuraciones ordenadas, lo que implica que es la estructura más estable de todas las posibles configuraciones, es incluso más estable que la

estructura Fe_3S , tanto para la celda de 16 átomos como para la celda de 54 átomos (Figura 4.6), esto significa que si las otras aleaciones no son dinámicamente estables es posible que cualquier aleación de $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$ se descomponga en Fe Puro y en una fase ordenada de Fe-BCC.

La importancia de construir una celda que contiene mayor número de átomos radica en ampliar el rango de concentraciones que se puede estudiar, en especial en el límite de bajas concentraciones. El exceso de entalpía para configuraciones de 54 átomos se muestra en la (Figura 4.6b). En este caso, dada la complejidad del cálculo computacional, nos hemos concentrado en el límite de S diluido. Vemos que el comportamiento de la sustitución de átomos de hierro es parecido, dado que los átomos de azufre disminuyen la entalpía del Fe BCC, pero en este caso la disminución es más lenta, precisamente porque la concentración de sulfuro es menor que cuando se sustituyó la misma cantidad de átomos en la celda pequeña. También se puede observar que las composiciones altamente simétricas con estructura Fe BCC ($\text{Fe}_{40}\text{S}_{14}$, $\text{Fe}_{27}\text{S}_{27}$ y $\text{Fe}_{40}\text{S}_{14}$), presentan mayor estabilidad que las mismas composiciones estructuradas con Fe HCP y también son más estables que las configuraciones con ordenamiento aleatorio de la subred de S, debido a su baja entalpía. Cuando reemplazamos un átomo de Fe por S en esta celda que contiene mayor número de átomos, la estructura BCC presenta una entalpía mayor que la del Fe Puro HCP, es decir que en este caso un átomo de S no estabiliza la estructura, ya que el porcentaje en peso del azufre es distinto en ambas celdas y un átomo de S tampoco desestabiliza la estructura HCP (Figura 4.6).

4.4. Estabilidad dinámica

Para tratar de entender mejor la estabilidad de estas estructuras, determinamos los espectros de dispersión vibracional de cada una de ellas. En la Figura (4.7) se puede observar como la composición simétrica correspondiente al Fe_8S_8 (estructura B2) para la celda de 16 átomos es dinámicamente estable, esto la convierte en la estructura con

mayor probabilidad a estar presente en el núcleo. De hecho, esta estructura Fe_8S_8 corresponde a una estructura tipo FeS-ClCs que se sabe que es estable a presiones superiores de los 250GPa y que se da como resultado de la disociación de Fe_3S en Fe-HCP y FeS [75].

Los resultados obtenidos a partir del estudio de la estabilidad dinámica de todas las configuraciones estudiadas revelan que a pesar de que muchas de estas soluciones son estructuralmente estables al presentar bajas entalpías, no son dinámicamente estables al presentar frecuencias imaginarias en los espectros de dispersión tal como lo muestra la Figura (4.7). Por ejemplo, la configuración Fe_{15}S_1 con estructura BCC, no es dinámicamente estable a pesar de tener una entalpía menor a la del Fe HCP que es dinámicamente estable a altas presiones (ver capítulo 3).

La Figura (4.7) muestra los espectros de dispersión de 6 configuraciones del $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$ la columna A representan las vibraciones de las estructuras con ordenamiento simétrico de la subred de azufre en la que se observa que por lo menos la fase altamente simétrica correspondiente al Fe_8S_8 es estable bajo vibraciones térmicas. Mientras que, para las estructuras con ordenamiento aleatorio, columna B, ninguna de ellas presenta estabilidad vibracional. Esto significa que es importante concentrarse en las aleaciones que presenten mayores operaciones de simetría y corrobora nuestra hipótesis de que muchas de estas soluciones sólidas van a tender a descomponerse en fases sólidas simétricas tipo Fe-HCP y FeS-ClCs.

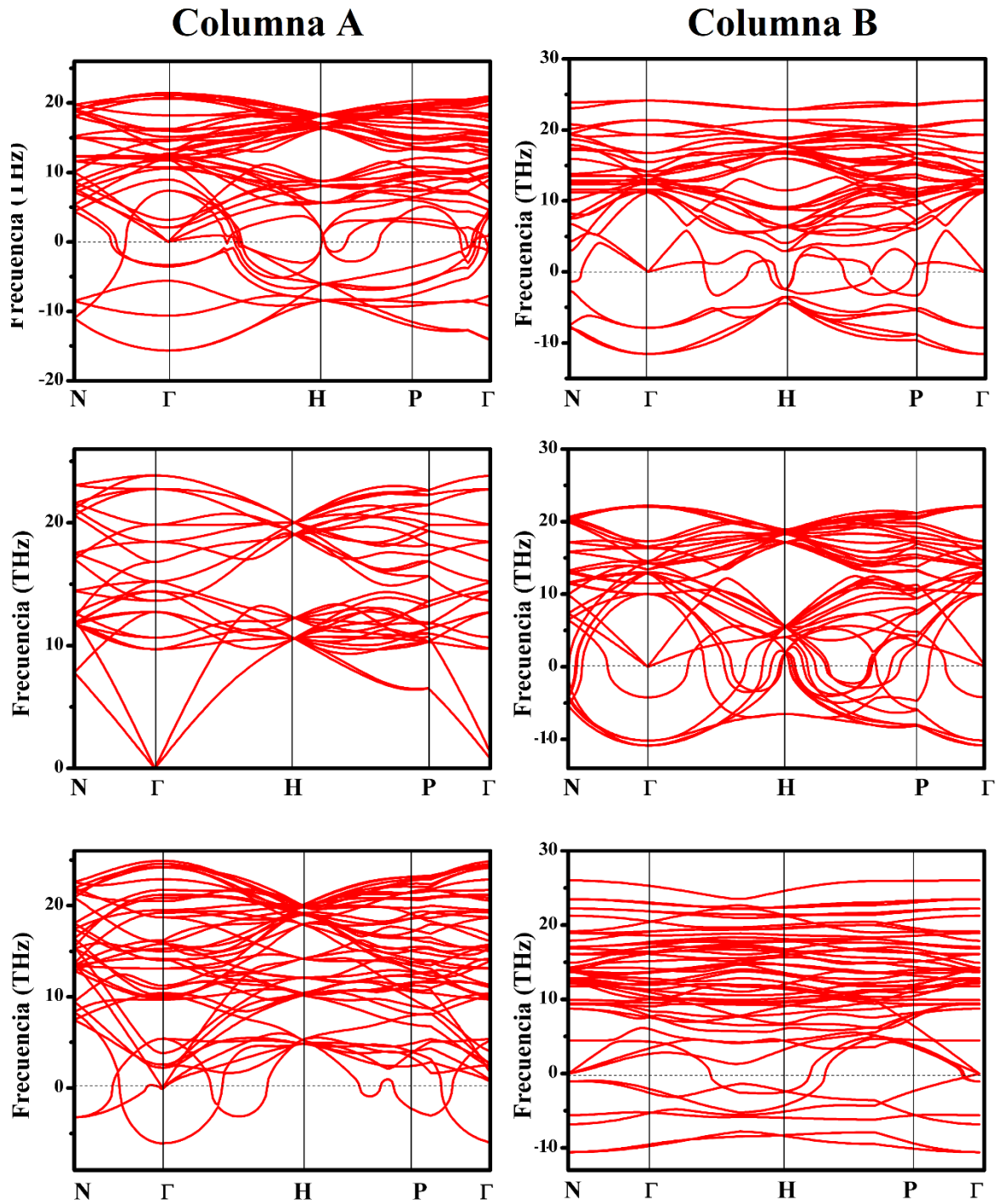


Figura 4.7. Frecuencias vibracionales con estructura BCC a 350 GPa de las aleaciones Fe_xSi_{1-x} de 16 átomos. La columna A representa las vibraciones de las estructuras con ordenamiento simétrico y la columna B corresponden a las frecuencias de las estructuras con ordenamiento aleatorio de los átomos de azufre.

La Figura (4.8) presentan los espectros de dispersión de las 4 configuraciones del Fe BCC con menor concentración de S para la celda de 54 átomos. Estas concentraciones corresponden a las de mayor interés en este trabajo dado que no superan el porcentaje de S que según los experimentos puede estar presente el núcleo.

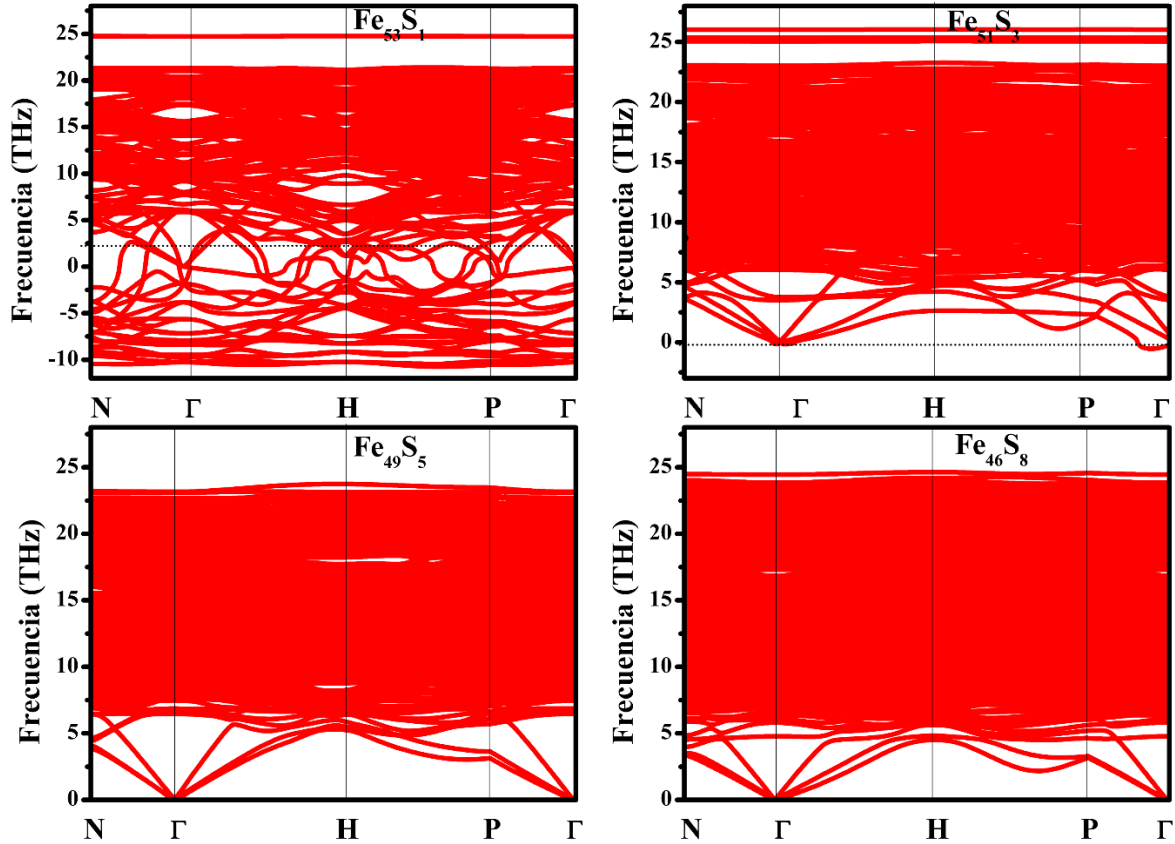


Figura 4.8. Frecuencias vibracionales con estructura BCC a 350 GPa de las aleaciones Fe_xS_{1-x} de 54 átomos.

Estos espectros de dispersión (Figura 4.8) muestran frecuencias imaginarias a lo largo de las trayectorias N- Γ , Γ -H, H-P y P- Γ para el caso diluido correspondiente al $Fe_{53}S_1$, lo que indica que la estructura es inestable dinámicamente, sin embargo, las composiciones correspondientes al 3.3 wt %, 5.5 wt %, 6.7 wt % y 9.1 wt % de S, estabilizan la estructura del Fe puro BCC que antes era inestable dinámicamente a 350

GPa (ver Capitulo 3). Esto convierte a las estructuras $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$ con una concentración menor de 9.1 wt % tipo BCC en un candidato a estar presente a condiciones del núcleo interno bajo pequeñas concentraciones de azufre.

4.5. Implicaciones para la estructura del núcleo interno.

El estudio de estabilidad de las distintas configuraciones de $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$ nos permite predecir cual es la cantidad de S que puede existir y permanecer estable bajo las condiciones del núcleo interno de la tierra. Los resultados obtenidos en la celda de 16 átomos nos revelan que solo las soluciones sólidas correspondientes a Fe Puro HCP, Fe_8S_8 y Fe_3S son estructuras dinámicamente estables a 350 GPa, contrario a los resultados experimentales que revelan una descomposición estructural del Fe_3S a 254 GPa [12], se puede decir entonces, que esta estructura presenta un estado metaestable a 350 GPa, es decir que bajo dichas condiciones permanecerá estable pero tiende descomponerse, por lo que podemos sugerir que en el núcleo existe un policristal formado por Fe_3S , Fe puro en fase HCP y Fe en fase B2 (Fe_8S_8), donde posiblemente el Fe_3S va a tratar de degenerarse en las dos últimas.

La concentración más baja que encontramos con la celda de 16 átomos es de 3.7wt %, la cual no es estable. Las concentraciones menores del 3.7% estudiadas en una celda de 54 átomos tampoco mostró estabilidad vibracional, por lo que todas las aleaciones de S con concentraciones menores del 3.7% están descartadas para estar presentes en el núcleo de la tierra. Esto implica que las concentraciones de azufre con mayor probabilidad de estar presente en núcleo pueden ser del 5.5 wt %, 6.7 wt % y 9.1 wt % de S.

Finamente estos resultados validan la teoría de que el núcleo interno de la tierra contiene una cierta cantidad de S que puede explicar la diferencia de densidad existente entre los resultados obtenidos a partir de estudios sísmicos y los de Fe puro, derivados de experimentos.

CAPÍTULO 5

PARTICIONAMIENTO DE S EN ALEACIONES DE $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$ A CONDICIONES DEL NÚCLEO TERRESTRE

La determinación de la composición química del núcleo es uno de los principales objetivos en el campo de las ciencias de la Tierra [76]. El conocimiento de esta composición es importante para entender la distribución de especies entre fases líquidas y sólidas, el transporte de calor, fenómenos como la generación del geodínamo responsable del campo magnético de la tierra y en general el contexto geoquímico de nuestro planeta. En este capítulo se discute brevemente la distribución de S (elemento que es un candidato a estar concentrado en el núcleo de la tierra) y la solución sólida diluida de Fe_{15}S_1 , en condiciones de alta presión (350GPa) y temperatura (1500 a 4000 K) que son las condiciones del núcleo, para saber cuáles son los factores que rigen su distribución.

5.1. Coeficiente de partición

Muchos elementos que se producen en las rocas en bajas concentraciones no son capaces de construir sus propios minerales. Sin embargo, pueden entrar en estructuras minerales, con ciertos elementos que se incorporan preferentemente. Este proceso se llama partición de elementos. La distribución de elementos se puede describir por el coeficiente de partición, D , que es la relación de concentración de un elemento entre dos fases expresado de la siguiente forma:

$$D_i^{\alpha/\beta} = \frac{c_i^{\alpha}}{c_i^{\beta}} \quad (5.1)$$

Donde c_i^α es la concentración del elemento i en la fase α y c_i^β es la concentración del elemento i en la fase β , el valor del coeficiente de partición define la tendencia de un compuesto a estar en determinada fase.

El particionamiento se puede ver desde el punto de vista termodinámico y está crucialmente relacionado al cambio de energía libre para esta reacción. La figura (5.1) muestra esquemáticamente esta reacción para el particionamiento de S entre fases líquidas y sólidas de Fe.

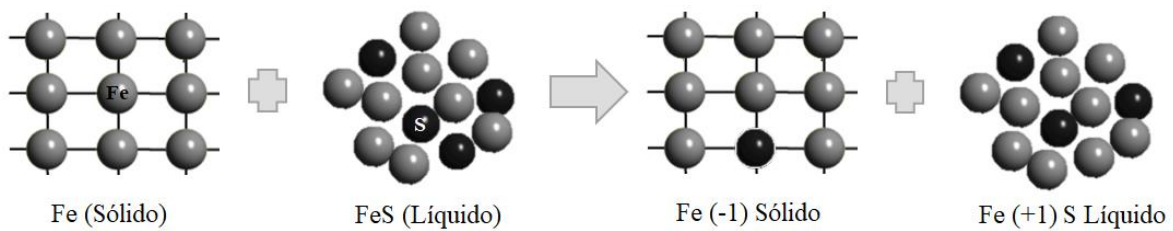
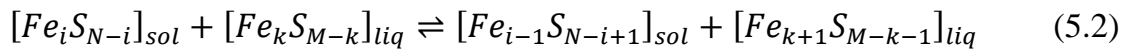
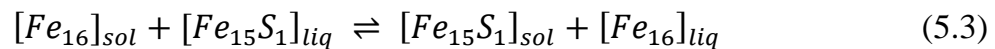


Figura 5.1. Reacción de intercambio entre Fe puro y aleaciones de FeS.

Este proceso puede ser descrito en forma general por la reacción:



donde N y M son el número de átomos en la fase sólida y líquida respectivamente, con i y k el número de átomos del solvente en la celda. Por ejemplo, para el caso de la reacción estudiada en este capítulo, tenemos



donde se substituye un único átomo de S en una estructura pura de Fe con $N=M=i=16$ y $j=15$.

En un proceso de intercambio de átomos para un soluto cualquiera x , tal como S, en una solución sólida o líquida, la diferencia de energía libre de Gibbs ΔG para la reacción descrita en la Figura (5.1) está dada por [77] :

$$\Delta G = \Delta G_0(T) + k_B T \ln \left(\frac{a_x^\alpha}{a_x^\beta} \right) \quad (5.4)$$

donde ΔG_0 es la variación de energía libre de Gibbs a condiciones estándar (1 atm, 25°C y actividad de reactivos 1 mol), k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y a_x^α (a_x^β) es la actividad química de la especie x en la fase α (β) esta última mide la concentración efectiva de una especie, la cual surge debido a que las moléculas en una solución no ideal interactúan unas con otras y se puede expresar como $\frac{a_x^\alpha}{a_x^\beta} = \frac{\gamma_x^\alpha c_x^\alpha}{\gamma_x^\beta c_x^\beta}$, donde $\gamma_x^{\alpha(\beta)}$ es el coeficiente de actividad de la fase α (β) y $c_x^{\alpha(\beta)}$ la concentración de soluto en la fase α (β).

Dado el cambio de la energía libre de Gibbs ΔG expresado como:

$$\Delta G = -T\Delta S + V\Delta P + \sum \mu_x \Delta N_x \quad (5.5)$$

donde V , P y ΔS es el volumen, la presión y la diferencia de entropía de la reacción respectivamente. A condiciones de presión y temperatura constante, el potencial químico μ_x queda determinado por el cambio total en la energía libre de Gibbs ΔG de un átomo x (en nuestro caso S) introducido en una fase α mediante la siguiente expresión:

$$\mu_x^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_x} \right)_{P,T} \quad (5.6)$$

De tal forma que la ecuación (5.5) a presión y temperatura constante se reduce a $G^\alpha = \mu_x^\alpha$, dado que el único responsable de la energía libre puede ser un cambio en la

especie atómica. Por lo tanto, el potencial químico de la especie x en la fase α puede ser escrito como:

$$\mu_x^\alpha = \mu_0^\alpha + k_B T \ln(\gamma_x^\alpha c_x^\alpha), \quad (5.7)$$

donde μ_0^α es el potencial químico de referencia de la fase α .

En el caso de un sistema diluido, es decir donde la concentración del soluto es mucho menor que aquella del solvente, el coeficiente de actividad γ_x^α debe tender a 1 ya que se puede trabajar el sistema como uno de un gas ideal y por lo tanto el segundo término de la ecuación se hace cero. $\Delta\mu_x^\alpha$ de la ecuación (5.7) queda expresado de la siguiente manera:

$$\mu_x^\alpha = \mu_0^\alpha + k_B T \ln(c_x^\alpha). \quad (5.8)$$

Para el caso de la reacción de intercambio descrita por la ecuación (5.3) el cambio total del potencial químico $\Delta\mu$ que rige la dirección en la cual esta reacción va a proseguir puede ser escrito como:

$$\Delta\mu = [\mu_S^{sol} - \mu_{Fe}^{sol}] - [\mu_S^{liq} - \mu_{Fe}^{liq}], \quad (5.9)$$

donde el primer término en paréntesis corresponde al cambio del potencial químico debido a la sustitución de un átomo de Fe por uno de S en la fase sólida. El término del segundo paréntesis es similar solo que para la fase líquida.

Usando la definición de la ecuación (5.8) en la ecuación (5.9) podemos escribir $\Delta\mu$ como:

$$\Delta\mu = [\mu_{0,S}^{sol} - \mu_{0,Fe}^{sol}] - [\mu_{0,S}^{liq} - \mu_{0,Fe}^{liq}] + k_B T \ln\left(\frac{c_S^{sol}}{c_S^{liq}}\right) \quad (5.10)$$

donde se ha utilizado $c_{Fe}^{sol} = c_{Fe}^{liq} = 1$ dado que son fases puras. Finalmente, el coeficiente de partición en el caso de equilibrio químico ($\Delta\mu = 0$) es:

$$D = \frac{c_x^\alpha}{c_x^\beta} = \exp(-\{[\mu_{0,S}^{sol} - \mu_{0,Fe}^{sol}] - [\mu_{0,S}^{liq} - \mu_{0,Fe}^{liq}]\})/k_B T \quad (5.11)$$

Esta última ecuación nos permite hallar el coeficiente de partición $D_i^{\alpha/\beta}$ que está definido por el cociente de las concentraciones descrito en la ecuación (5.1). es importante aclarar que en este trabajo solamente nos vamos a concentrar en calcular $[\mu_{0,S}^{sol} - \mu_{0,Fe}^{sol}]$.

La diferencia de entropías, ΔS descrita en la ecuación (5.3), tiene 3 contribuciones como se muestra en la siguiente ecuación:

$$S = S_{elec.} + S_{vibr.} + S_{conf.} \quad (5.12)$$

donde $S_{elec.}$ corresponde a la entropía electrónica debida a la ocupación probabilística de estados de los electrones a una temperatura dada [78], $S_{vibr.}$ es la contribución vibracional del cambio de la entropía S descrita en la aproximación armónica por la ecuación (2.5) del capítulo 2 y está influenciada por las frecuencias vibracionales de la red del cristal. Estas dos primeras contribuciones se obtienen a partir de los cálculos de VASP y estudios vibracionales. La última contribución está relacionada con las posibles configuraciones que existen para una misma composición, es decir, que está asociada con la mezcla de átomos en la red. Por ejemplo, en la Figura (5.2) se muestra tres posibles posiciones que podría tomar dos átomos de sulfuro en una estructura de Fe, es decir, los átomos de azufre pueden ser primeros, segundo o terceros vecinos y el número total de configuraciones corresponde al tercer término de la ecuación (5.11).

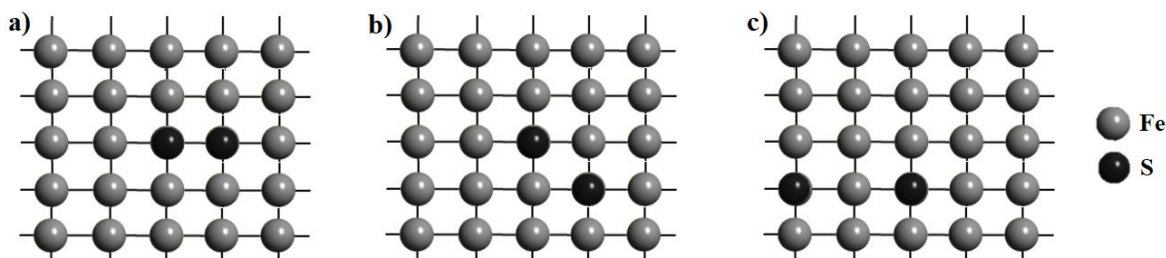


Figura 5.2. Posibles configuraciones del S en una estructura sólida de Fe a) átomos de S siendo primeros vecinos b) átomos de S siendo segundos vecinos y c) átomos de S siendo terceros vecinos.

Como se puede ver en la ecuación (5.10) la diferencia total de potencial químico $\Delta\mu$ de la reacción de intercambio está relacionada con la diferencia de sustitución entre fases sólidas (α) y aquellas entre fases líquidas (β). El cálculo de $\Delta\mu$ para fases sólidas y líquidas debe realizarse de manera diferente. En este caso se trabaja un sistema diluido de sustitución de un solo átomo de S en una estructura pura de Fe que contiene 16 átomos y donde la contribución configuracional a la entropía es nula. Como fue explicado anteriormente, el cambio en el potencial químico debido a la sustitución entre las fases sólidas puede ser fácilmente accesible calculando las propiedades vibracionales y electrónicas de las estructuras con y sin la sustitución de S. En el caso de las fases líquidas, este cálculo implica la utilización de otros métodos más avanzados para el cálculo de la diferencia de potencial químico teniendo en cuenta un desorden configuracional presentado en esta fase y la necesidad de realizar un promedio estático [79, 80]. Métodos como la integración termodinámica son los más utilizados en el caso de líquidos, sin embargo, estos cálculos están fuera del rango de este trabajo. Por lo tanto, solo se discutirá la parte relacionada con el particionamiento de S en la fase sólida de la ecuación (5.10).

Teniendo en cuenta lo complejo que es determinar esta diferencia de energía libre para la fase líquida de las aleaciones, nos queda como objetivo para un futuro trabajo, y así complementar los resultados mostrados en la siguiente sección.

5.2. Detalles computacionales

Se realizaron cálculos *ab-initio* para investigar la energía libre que rige la distribución de S entre las dos fases sólidas del sistema Fe-FeS, para esto se utilizaron las celdas de Fe Puro con estructura HCP y la solución sólida Fe_{15}S_1 descrita en el capítulo 3 y 4 respectivamente, bajo los mismos parámetros descritos en los capítulos antes mencionados, tales como el pseudopotencial, el funcional de intercambio y correlación, malla de puntos k para el cálculo de observables y energía de corte. Con las aleaciones construidas y descritas en la sección (4.3) y (4.4) del capítulo 4. La energía libre se calculó utilizando la ecuación (5.4), donde la parte relacionada con la entropía se determinó mediante el estudio de estabilidad térmica producto de los modos vibracionales, implementando el PHONOPY antes mencionado.

Se estimó la contribución al particionamiento debido los sólidos, es decir, se calculó el potencial químico asociado con la reacción de intercambio de S y Fe entre dos soluciones sólidas a una presión de 350GPa y temperaturas entre 1500 y 4000K.

5.3. Resultados

Dado que el Fe HCP es la estructura estable a 350 GPa se determinaron los potenciales químicos obtenidos del intercambio de un átomo de S en una celda de Fe puro con estructura HCP, los cuales se muestran en la Tabla (5.1).

Se puede observar que la diferencia de potencial químico entre la aleación diluida Fe_{15}S_1 y el Fe HCP es negativo, esto significa que es un proceso espontáneo, es decir, que este proceso se puede presentar libremente sin necesidad de una fuente externa de energía, a las condiciones de temperatura y presión estudiadas, además, se puede evidenciar la tendencia que tiene el potencial químico de las fases sólidas de disminuir con el incremento de la temperatura, lo que implica que es más fácil cambiar un átomo a alta temperatura. Se puede decir entonces que el Fe tiende a aceptar S a condiciones de presión y temperatura del interior del núcleo. Esto nos confirma la teoría de que existe una cierta cantidad de S presente en el núcleo de la tierra.

Tabla 5.1. Potenciales químicos μ_{Fe} y $\mu_{\text{Fe}_{15}\text{S}_1}$ de las soluciones sólidas del Fe puro, Fe_{15}S_1 con estructura HCP y diferencia de potencial químico $\Delta\mu_{\text{sol}}$ de las fases solidas a 350 GPa

Temperatura (K)	$\mu_{\text{Fe}} [eV]$	$\mu_{\text{Fe}_{15}\text{S}_1} [eV]$	$\Delta\mu_{\text{sol}} [eV]$
1500	-0,3376	-0,3467	-0,0091
2000	-0,5954	-0,6326	-0,0372
3000	-1,1983	-1,3063	-0,1080
4000	-1,8857	-2,0787	-0,1930

Por otra parte, nuestros resultados no son comparables con el único trabajo teórico sobre particionamiento reportado por Alfe *et al.* [81], dado que ellos reportan la diferencia total de potencial químico total $\Delta\mu$ entre las fases sólidas y líquidas de una celda de 64 átomos para el caso S diluido donde obtienen un valor igual a 0,25 a $T = 7000 \text{ K}$ and $P = 370 \text{ GPa}$, también reportan que la distribución de S en la fase sólida y líquida es la misma, estos datos son importantes porque que nos sirven como apoyo para la interpretación de nuestros resultados. Por lo tanto, nos queda como proyecto a futuro del presente proyecto implementar el método de integración termodinámica para determinar las diferencias de potencial químico de las fases líquidas y por tanto el coeficiente de partición de toda la reacción.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha hecho un estudio sobre la estabilidad y propiedades dinámicas de las fases solidas de Fe y Fe₃S así como de varias aleaciones de FeS, y sus implicaciones para la composición del núcleo terrestre, aplicando la teoría del Funcional Densidad (DFT).

Nuestros resultados han mostrado que la presión afecta las fases magnéticas del Fe BCC, HCP y FCC suprimiendo los momentos magnéticos de dichas estructuras. El Fe BCC sufre una transición estructural a Fe HCP en un rango de presión entre los 0 y 25 GPa GPa, que se corrobora con el estudio de estabilidad dinámica en el que se encontró que el Fe BCC es estable a baja presión y el Fe HCP es la fase estable a alta presión. Lo que indica que, si el núcleo terrestre estuviera constituido por Fe Puro, entonces estaría presente solo la fase estructural HCP.

En un estudio similar a alta presión para las fases FCC $pm\bar{3}m$ y tetragonal $I\bar{4}$ del Fe₃S, se encuentra que esta última es estructuralmente más estable en un rango de presiones entre 0 y 350GPa. Esto concuerda con los resultados experimentales reportados por Mori *et al.* [12], con una discrepancia de 1% y 9% para el volumen de equilibrio y el módulo de volumen en comparación con los resultados experimentales informados. Se reportó un colapso en la magnetización de las estructuras del Fe₃S en un rango entre los 25 y 75GPa aproximadamente, donde el momento magnético promedio disminuye de 1.5 μ_B a un valor promedio de 0.5 μ_B . La transición magnética afecta la relación c/a de la estructura del Fe₃S haciendo que la estructura se vuelva cada vez más simétrica. Además, el Fe₃S tetragonal $I\bar{4}$ permanece dinámicamente estable a presiones superiores de los 50 GPa, aumentando cada vez más la magnitud de las frecuencias vibracionales, incluso a presiones de 350 GPa correspondientes a

las presiones del núcleo interno. El aumento en los valores de las frecuencias se relaciona con los cambios en la constante de fuerza de los enlaces Fe-Fe y Fe-S. Esto sugiere que el Fe_3S podría ser una estructura metaestable que podría estar presente en un tipo de núcleo policristalino formado por varios tipos de estructuras conteniendo Fe y S.

Se encontró que el coeficiente de expansión térmica del Fe_3S aumenta con el incremento de la temperatura, pero dicho aumento se hace cada vez más pequeño con el aumento de la presión.

El estudio de la estabilidad estructural y dinámica de las aleaciones $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$ revela que la sustitución de átomos de azufre por átomos de hierro afecta la estructura y la energía de las fases del Fe HCP y Fe BCC a 350 GPa y 0 K, estabilizando la fase BCC para ciertas concentraciones y desestabilizando estructuralmente la fase del Fe HCP. Las configuraciones con arreglo simétrico de la subred de S son más estables que las configuraciones con ordenamiento aleatorio del S. La fase más estable de las soluciones sólidas $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$ a condiciones de presión del núcleo de la tierra es la Fe_8S_8 , que corresponde a una fase tipo CsCl que es sabido es estable altas presiones.

La entalpía de la estructura Fe_8S_8 es la más baja incluso de todas las configuraciones ordenadas, lo que implica que es la estructura más estable de todas las posibles configuraciones, es incluso más estable que la estructura Fe_3S , por lo que podemos sugerir que si existe S en el núcleo este puede llevar a un núcleo interno formado por cristales Fe puro en fase HCP y FeS en fase B2 (Fe_8S_8), donde lo más probable sea que el Fe_3S es una fase metaestable que con la temperatura va a tender a disociarse en las estructuras mencionadas anteriormente.

Las concentraciones menores del 3.7% estudiadas no mostraron estabilidad vibracional, por lo que todas las aleaciones de azufre con concentraciones menores a

este porcentaje están descartadas para estar presentes en el núcleo de la tierra. Se encontró que las concentraciones de azufre con mayor probabilidad de estar presente en núcleo pueden ser del 5.5 wt %, 6.7 wt % y 9.1 de S. Nuestros resultados están en línea con aquellos reportados por Mori *et al.* donde se reportan mediciones en la fase líquida con concentraciones de S en el rango de los 6-7 wt %. Claramente las concentraciones no pueden ser mayores a un 14% sino la fase FeS se formaría más fácilmente decreciendo la densidad requerida del núcleo interno

El estudio de las aleaciones sólidas permitió determinar diferencia de energía libre y por tanto el potencial químico entre el Fe Puro y la fase diluida del Fe (Fe_{15}S_1) a 350 GPa con temperaturas entre 1500 y 4000 K. Los potenciales químicos obtenidos para el S en el sistema Fe_{15}S_1 muestran la tendencia que tiene el potencial químico de las fases sólidas de aumentar con el aumento de temperatura, lo que implica que el Fe Puro en fase HCP tiende a aceptar el S.

Estos resultados confirman que la diferencia de densidad existente entre los resultados obtenidos a partir de estudios sísmicos y los de hierro puro, derivados de experimentos pueden ser hasta un punto explicados por la presencia de azufre en el núcleo interno de la tierra.

PROYECTOS A FUTURO

La investigación desarrollada en este trabajo alrededor de la estabilidad de distintas aleaciones de hierro que contienen azufre, nos arrojó resultados que están sólidamente comparados con otros estudios y que pueden contribuir para el entendimiento de los diversos procesos terrestres antes mencionados. Sin embargo, aún queda mucho trabajo por realizar. En primer lugar, es necesario implementar la integración termodinámica para las aleaciones en las fases líquidas y poder determinar el coeficiente de partición, para saber a ciencia cierta en qué fase prefiere estar el azufre y cuál sería su distribución bajo las condiciones del núcleo interno de la tierra. Segundo, es importante realizar un estudio de las variaciones isotópicas del hierro y el efecto de la presencia de azufre en la composición isotópica del núcleo. Teniendo en cuenta que, los isótopos de hierro agregan una nueva dimensión a este sistema, por lo que podría ser interesante realizar el fraccionamiento isotópico de $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ en Fe_3S bajo las condiciones de presión y temperatura relevantes para la formación del núcleo. Finalmente se tiene pensado estudiar sistemas binarios y ternarios que contengan hierro (Fe), azufre (S), y silicio (Si), dado que la incorporación de otro elemento ligero nos permitiría obtener más información de relevancia para el entendimiento de la formación y diferenciación planetaria.

REFERENCIAS

- [1] C. J. Allegre, J. P. Poirier, E. Humler, and A. W. Hofmann, “The chemical composition of the Earth,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, pp. 515–526, 1995.
- [2] J. Poirier, “Light elements in the Earth’s outer core : A critical review,” *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 9201, no. 94, pp. 319–337, 1994.
- [3] E. and F. L. Tarbuck, *Ciencias de la Tierra: Una introducción a la geología física*. Pearson Educacion, 2006.
- [4] A. Klimchouk, *Encyclopedia of Caves*, Second Edi. 2012.
- [5] M. Z. Karl Fuchs, Yevgeny Kozlovsky, Anatoly Krivtsov, *Super-Deep Continental Drilling and Deep Geophysical Sounding (Exploration of the Deep Continental Crust)*. Springer, 2012.
- [6] A. M. Dziewonski and D. L. Anderson, “Preliminary reference Earth model,” *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 25, pp. 297–356, 1981.
- [7] J. H. Jones, S. R. Hart, and T. M. Benjamin, “Experimental partitioning studies near the Fe-FeS eutectic, with an emphasis on elements important to iron meteorite chronologies (Pb, Ag, Pd, and Tl),” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, no. 2, pp. 453–460, 1993.
- [8] O. L. Anderson and D. G. Isaak, “Another look at the core density deficit of Earth’s outer core,” *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 131, no. 1, pp. 19–27, 2002.
- [9] K. D. Litasov and A. F. Shatskiy, “Composition of the Earth’s core: A review,” *Russ. Geol. Geophys.*, vol. 57, pp. 22–46, 2016.
- [10] S. Tateno, Y. Kuwayama, K. Hirose, and Y. Ohishi, “The structure of Fe-Si alloy in Earth’s inner core,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 418, pp. 11–19, 2015.
- [11] H. Ozawa, K. Hirose, K. Yonemitsu, and Y. Ohishi, “High-pressure melting experiments on Fe-Si alloys and implications for silicon as a light element in the core,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 456, pp. 47–54, 2016.
- [12] Y. Mori *et al.*, “Melting experiments on Fe–Fe₃S system to 254 GPa,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 464, pp. 135–141, 2017.

- [13] G. Morard *et al.*, “Fe–FeO and Fe–Fe₃C melting relations at Earth’s core–mantle boundary conditions: Implications for a volatile-rich or oxygen-rich core,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 473, pp. 94–103, 2017.
- [14] B. Chen, L. Gao, K. Funakoshi, and J. Li, “Thermal expansion of iron-rich alloys and implications for the Earth’s core,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 104, no. 22, pp. 9162–9167, 2007.
- [15] S. Kamada, E. Ohtani, H. Terasaki, T. Sakai, S. Takahashi, and N. Hirao, “Equation of state of Fe₃S at room temperature up to 2 megabars,” *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 228, pp. 106–113, 2014.
- [16] G. Morard, D. Andrault, D. Antonangeli, and J. Bouchet, “Properties of iron alloys under the earth’s core conditions,” *Comptes Rendus - Geosci.*, vol. 346, pp. 130–139, 2014.
- [17] S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi, and Y. Tatsumi, “The structure of iron in earth’s inner core,” *Science (80-.)*, vol. 330, no. 6002, pp. 359–361, 2010.
- [18] X. Sha and R. E. Cohen, “Finite-temperature magnetism in bcc Fe,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 372201, pp. 1-4 2010.
- [19] S. Gilder and J. Glen, “Magnetic Properties of Hexagonal Closed-Packed Iron Deduced from Direct Observations in a Diamond Anvil Cell,” *Sci. Mag.*, vol. 279, pp. 1–3, 1998.
- [20] B. Chen, J. Li, and S. A. Hauck, “Non-ideal liquidus curve in the Fe-S system and Mercury’s snowing core,” *Geophys. Res. Lett.*, 2008.
- [21] G. Morard *et al.*, “In situ determination of Fe–Fe₃S phase diagram and liquid structural properties up to 65GPa,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 272, no. 3–4, pp. 620–626, 2008.
- [22] A. J. Campbell, C. T. Seagle, D. L. Heinz, G. Shen, and V. B. Prakapenka, “Partial melting in the iron–sulfur system at high pressure : A synchrotron X-ray diffraction study,” *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 162, pp. 119–128, 2007.
- [23] S. Kamada *et al.*, “Melting relationships in the Fe-Fe₃S system up to the outer core conditions,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 359–360, pp. 26–33, 2012.

- [24] H. Ozawa, K. Hirose, T. Suzuki, Y. Ohishi, and N. Hirao, “Decomposition of Fe_3S above 250 GPa,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 40, no. 18, pp. 4845–4849, 2013.
- [25] Y. Fei, J. Li, C. M. Bertka, and C. T. Prewitt, “Structure type and bulk modulus of Fe_3S , a new iron-sulfur compound,” *Am. Mineral.*, vol. 85, pp. 1830–1833, 2000.
- [26] D. Alfe, G. Kresse, and M. J. Gillan, “Structure and dynamics of liquid iron under Earth’s core conditions,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 132–142, 2000.
- [27] D. Alfè *et al.*, “The ab initio simulation of the Earth’s core The ab initio simulation of the Earth’s core,” pp. 1227–1244, 2002.
- [28] G. D. Price, M. J. Gillan, and D. Alfe, “Iron under Earth’s core conditions: Liquid-state thermodynamics and high-pressure melting curve from ab initio calculations ` , 1,2,” vol. 65, pp. 1–11, 2002.
- [29] A. B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson, “Quasi – Ab Initio Molecular Dynamic Study of Fe Melting,” vol. 1, pp. 17–20, 2000.
- [30] P. Gavryushkin, Z. I. Popov, K. D. Litasov, A. B. Belonoshko, and A. Gavryushkin, “Stability of B2-type FeS at Earth’s inner core pressures: Stability of B2-FeS at core pressures,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 43, no. August, p. 069374, 2016.
- [31] K. Umemoto *et al.*, “Liquid iron-sulfur alloys at outer core conditions by first-principles calculations,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 41, no. 19, 2014.
- [32] R. Martin, *Electronic Structure: Base Theory and Pratical Methods (Vol. 1)*. Cambridge University Press, 2004.
- [33] B. Hutchinson, M. Malmström, J. Lönqvist, P. Bate, H. Ehteshami, and P. Korzhavyi, “Elasticity and wave velocity in fcc iron (austenite) at elevated temperatures - Experimental verification of ab-initio calculations,” *Ultrasonics*, vol. 87, pp. 44–47, 2018.
- [34] Z. Zeng, C. Hu, X. Chen, C. Ling-Cang, and F.-Q. Jing, “Magnetism and phase transitions of iron under pressure,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 425217, p.

7pp, 2008.

- [35] D. Sherman, “Stability of possible Fe-FeS and Fe-FeO alloys phases at high pressure and the composition of the Earth core,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 132, pp. 87–98, 1995.
- [36] P. Martin, L. Vocadlo, D. Alfe, and G. D. Price, “An ab initio study of the relative stabilities and equations of state of Fe₃S polymorphs,” *Mineral. Mag.*, vol. 68, pp. 813–817, 2004.
- [37] D. Alfe and M. J. Gillan, “First principles simulations of liquid Fe-S under Earth’s core conditions,” *Physics (College. Park. Md).*, 1998.
- [38] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules : Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [39] J. Garza, Nichols, J. A., and D. Dixon, “The role of the local-multiplicative Kohn-Sham potential on the description of occupied and unoccupied orbitals.,” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, p. 6029, 2000.
- [40] G. I. Csonka *et al.*, “Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 15, pp. 1–14, 2009.
- [41] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [42] J. P. Perdew *et al.*, “Generalized gradient approximation for solids and their surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 136406, no. April, pp. 1–4, 2007.
- [43] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [44] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 11–19, 1999.
- [45] S. Wei and M. Chou, “Phonon dispersions in silicon and germanium from first principles calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 4859–4862, 1994.
- [46] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, “Green’s function approach to linear response in solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, p. 1861, 1987.

- [47] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [48] G. Kern, G. Kresse, and J. Hafner, “Ab initio calculation of the lattice dynamics and phase diagram of boron nitride,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 8551–8559, 1999.
- [49] L. Vocadlo *et al.*, “The stability of bcc-Fe at high pressures and temperatures with respect to tetragonal strain,” *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 170, pp. 52–59, 2008.
- [50] Y. Li, L. Vocadlo, and J. Brodholt, “The elastic properties of hcp -Fe alloys under the conditions of the Earth’s inner core,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 493, pp. 118–127, 2018.
- [51] C. T. Seagle, A. J. Campbell, D. L. Heinz, G. Shen, and V. B. Prakapenka, “Thermal equation of state of Fe₃S and implications for sulfur in Earth’s core,” *J. Geophys. Res.*, vol. 111, pp. 1–7, 2006.
- [52] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [53] A. Togo and I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” *Scr. Mater.*, vol. 108, pp. 1–5, 2015.
- [54] A. Jephcoat, H. Mao, and P. Bell, “Static Compression of Iron to 78 GPa With Rare Gas Solids as Pressure-Transmitting Media,” *J. Geophys. Res.*, vol. 91, pp. 4677–4684, 1986.
- [55] A. Orson, L. Dubrovinsky, S. Saxena, and T. Lebihan, “Experimental vibrational Grüneisen ratio values for ϵ -iron up to 330 GPa at 300 K,” *Geophys. Res. Lett.*, no. 2, pp. 399–402, 2001.
- [56] W. Pepperhoff and I. Invar, “High-temperature moment-volume instability and anti-Invar of γ -Fe,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 9, pp. 6012–6017, 1994.
- [57] S. Merkel, A. Goncharov, H. Mao, P. Gillet, and R. J. Hemley, “Raman Spectroscopy of Iron to 152 Gigapascals: Implications for Earth’s Inner Core,”

- Sci. Mag.*, vol. 288, pp. 1626–1629, 2000.
- [58] C. Li and P. Wu, “Correlation of bulk modulus and the constituent element properties of binary intermetallic compounds,” *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 4642–4648, 2001.
 - [59] M. Mookherjee, “Mid-mantle anisotropy: Elasticity of aluminous phases in subducted MORB,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 38, no. 14, pp. 1–5, 2011.
 - [60] J. Lin, Y. Fei, W. Sturhahn, J. Zhao, H. Mao, and R. Hemley, “Magnetic transition and sound velocities of Fe_3S at high pressure : implications for Earth and planetary cores,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 226, pp. 33–40, 2004.
 - [61] J. Brodholt, D. P. Dobson, K. S. Knight, W. G. Marshall, G. D. Price, and I. G. Wood, “The effect of ferromagnetism on the equation of state of Fe_3C studied by first-principles calculations,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 203, pp. 567–575, 2002.
 - [62] J. Lin *et al.*, “Magnetic transition in compressed Fe_3C from x-ray emission spectroscopy,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 21, pp. 1–4, 2004.
 - [63] E. Duman *et al.*, “Magnetic instabilities in Fe_3C cementite particles observed with Fe K-edge X-ray circular dichroism under pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 7, pp. 3–6, 2005.
 - [64] L. Gao *et al.*, “Pressure-induced magnetic transition and sound velocities of Fe_3C : Implications for carbon in the Earth’s inner core,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 35, no. 17, pp. 1–5, 2008.
 - [65] W. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingenieria de los Materiales (Vol.2)*. Reverte ediciones, 1996.
 - [66] “Equation of state of Fe_3S at room temperature up to 2megabars,” *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 228, pp. 106–113, 2014.
 - [67] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Editorial Reverté, 2003.
 - [68] J. Liu *et al.*, “Iron isotopic fractionation between silicate mantle and metallic core at high pressure,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 8, pp. 1–6, 2017.

- [69] T. Wong and W. Brace, “Thermal expansion pressure of rocks: some measurements at high,” *Tecno physics*, vol. 57, pp. 95–117, 1979.
- [70] Q. Gu, Tinting FeI, Yingwey, Wu Xiang Shan, “Phase stabilities and spin transitions of $\text{Fe}_3(\text{S}_{1-x}\text{P}_x)$ at high pressure and its implications in meteorites,” *Am. Mineral.*, vol. 101, pp. 205–210, 2016.
- [71] S. Ono *et al.*, “High-pressure phase transformations of FeS: Novel phases at conditions of planetary cores,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 272, pp. 481–487, 2008.
- [72] J. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth’s Interior*, Second edi. Cambridge University Press, 2003.
- [73] J. Li and Y. Fei, *Experimental Constraints on Core Composition*. 2014.
- [74] S. Mustapha, M. D’Arco, Y. De La Pierre, M. Noël, and R. Dovesi, “On the use of symmetry in configurational analysis for the simulation of disordered solids,” *Condens. Matter*, vol. 25, p. 105401, 2013.
- [75] T. Shigehiko, H. Kei, S. Ryosuke, G. Morard, N. Hirao, and O. Yasuo, “Melting experiments on Fe-Si-S alloys to core pressures: Silicon in the core?,” *Am. Mineral.*, vol. 103, pp. 742–748, 2008.
- [76] P. M. Science, “8 Chemical and Physical Properties and Thermal State of the Core,” 2013.
- [77] M. Kula, *Introduction to Geochemistry: Principles and applications*. Wiley-Blackwell, 2012.
- [78] C. R. B. 52 (12): 8813. Wolverton and A. Zunger, ““First-principles theory of short-range order, electronic excitations, and spin polarization in Ni-V and Pd-V alloys’.,” *Phys. Rev. B Am. Phys. Soc.*, vol. 52, p. 8813, 1995.
- [79] T. Kristóf and G. Rutkai, “Chemical potential calculations by thermodynamic integration with separation shifting in adaptive sampling Monte Carlo simulations,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 445, pp. 74–78, 2007.
- [80] V. Haigis, M. Salanne, S. Simon, M. Wilke, and S. Jahn, “Molecular dynamics simulations of Y in silicate melts and implications for trace element

partitioning,” *Chem. Geol.*, 2013.

- [81] D. Alfè, M. J. Gillan, and G. D. Price, “Composition and temperature of the earth’s core constrained by combining ab initio calculations and seismic data,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002.
- [82] B. Hutchinson, M. Malmström, J. Lönqvist, P. Bate, H. Ehteshami, and P. Korzhavyi, “Elasticity and wave velocity in fcc iron (austenite) at elevated temperatures-Experimental verification of ab-initio calculations,” *Ultrasonics*, vol. 87, pp. 44–47, 2018.